

ВЫСШЕЕ ОБРАЗОВАНИЕ



В. В. Киреев

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Часть 2

УЧЕБНИК



СООТВЕТСТВУЕТ
ПРОГРАММАМ
ВЕДУЩИХ НАУЧНО-
ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ
ЦЕНТРОВ

 **Юрайт**
ИЗДАТЕЛЬСТВО

biblio-online.ru

УМО ВО рекомендует

В. В. Киреев

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЧАСТЬ 2

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(075.8)

ББК 24.7я73

К43

Автор:

Киреев Вячеслав Васильевич — доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химических технологий пластических масс факультета нефтегазохимии и полимерных материалов Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева, заслуженный химик Российской Федерации. 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 2 : учебник для вузов / В. В. Киреев. — Москва : Издательство Юрайт, 2021. — 243 с. — (Высшее образование). — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-534-03988-7 (ч. 2)

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(075.8)

ББК 24.7я73

ISBN 978-5-534-03988-7 (ч. 2)

ISBN 978-5-534-03987-0

© Киреев В. В., 2016

© ООО «Издательство Юрайт», 2021



Оглавление

Глава 4. Ступенчатые процессы образования макромолекул	5
4.1. Мономеры и реакции, используемые в ступенчатых процессах синтеза полимеров	6
4.1.1. Мономеры для поликонденсации	6
4.1.2. Типы и характер реакций поликонденсации	19
4.2. Стадии поликонденсационных процессов	25
4.2.1. Образование реакционных центров	25
4.2.2. Стадия образования цепных молекул при поликонденсации	31
4.2.3. Побочные реакции на стадии образования макромолекул	42
4.2.4. Стадия прекращения роста макромолекул в ступенчатых процессах	47
4.2.5. Совместная поликонденсация	49
4.2.6. Трехмерная поликонденсация	53
4.3. Методы осуществления ступенчатых реакций синтеза полимеров	59
4.3.1. Поликонденсация в расплаве	60
4.3.2. Поликонденсация в растворе	68
4.3.3. Эмульсионная поликонденсация	79
4.3.4. Межфазная поликонденсация	84
4.3.5. Твердофазная поликонденсация	94
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	102
<i>Литература</i>	103
Глава 5. Химические реакции полимеров	104
5.1. Полимераналогичные превращения	105
5.1.1. Реакционная способность полимеров	107
5.1.2. Циклизация при полимераналогичных превращениях	116
5.1.3. Полимераналогичные превращения трехмерных полимеров	118
5.2. Реакции деструкции и сшивания макромолекул	123
5.2.1. Процессы деструкции полимерных макромолекул	123
5.2.2. Реакции сшивания макромолекул	129
5.2.3. Превращения полимеров при нагревании, окислении действии излучений	139
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	152
<i>Литература</i>	153



Глава. 6 Физика полимеров	154
6.1. Особенности упорядоченного состояния полимеров	155
6.1.1. Мезоморфное состояние веществ.....	156
6.1.2. Глобулярные кристаллы полимеров	162
6.1.3. Лиотропные жидкие кристаллы жесткоцепных полимеров	164
6.1.4. Кристаллические полимеры	169
6.1.5. Кинетика и особенности кристаллизации полимеров	175
6.1.6. Некоторые особенности свойств кристаллических полимеров	183
6.1.7. Термотропные жидкие кристаллы полимеров	189
6.2. Физические (релаксационные) состояния полимеров	195
6.2.1. Природа и особенности высокоэластичности	197
6.2.2. Релаксационные механические свойства полимеров.....	203
6.2.3. Методы определения физических состояний полимеров....	212
6.2.4. Стеклообразное состояние полимеров	222
6.2.5. Вязкотекучее состояние полимеров	228
<i>Контрольные вопросы и задания.....</i>	<i>238</i>
<i>Литература</i>	<i>239</i>
Предметный указатель	240



Глава 4

СТУПЕНЧАТЫЕ ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ

По итогам изучения данной главы студенты должны:

знать

- основные типы реакций поликонденсации;
- стадии поликонденсационных процессов;
- методы осуществления реакций поликонденсации; преимущества и недостатки каждого из них;
- основные побочные реакции при равновесной поликонденсации;

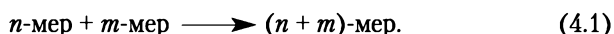
уметь

- проводить гомофазную и гетерофазную поликонденсацию;
- определять кинетические параметры равновесной поликонденсации;
- определять константу равновесия;
- оценивать коэффициент полимеризации по степени завершенности поликонденсации;
- оценивать влияние температуры на скорость процесса и молекулярную массу полимера, образующегося в условиях равновесной поликонденсации;

владеть

- навыками проведения эксперимента по синтезу полимеров различными методами поликонденсации;
 - приемами расчета содержания n -меров на разных степенях завершенности поликонденсации.
-

Если основным актом роста макромолекулы в цепных процессах является реакция активного центра на конце растущей цепи с мономером, то в ступенчатых процессах основными реакциями, приводящими к формированию длинноцепных молекул, являются взаимодействия между олигомерными молекулами:



В цепных процессах реакции между растущими молекулами обычно приводят к обрыву цепей, например рекомбинацией или диспропорционированием в радикальной полимеризации. В ступенчатых процессах реакция (4.1) является основной реакцией



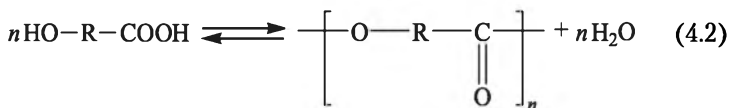
роста цепей. Естественно, что на начальных стадиях ступенчатых процессов между собой реагируют мономеры ($n = m = 1$), мономер и димер ($n = 1, m = 2$), димеры ($n = m = 2$), мономер и тример ($n = 1, m = 3$) и т.д., однако формирование длинноцепных молекул происходит за счет реакций между олигомерами ($n \gg 1, m \gg 1$). Ступенчатые реакции образования макромолекул (ступенчатая полимеризация) объединяют общим термином «поликонденсация» (в настоящем учебнике этот термин используется как эквивалент термина «ступенчатая полимеризация»). Как следует из уравнения (4.1), **поликонденсация** — это процесс образования макромолекул путем взаимодействия друг с другом реакционных центров всех реагентов системы.

При цепном росте макромолекул на любой стадии процесса в реакционной системе всегда присутствуют исходный мономер, растущие активные цепи и завершившие рост макромолекулы («мертвые» цепи). В процессе поликонденсации мономер (мономеры) в основном исчерпывается на начальных этапах реакции, и далее в системе присутствуют только полимеры (олигомеры), реагирующие друг с другом.

4.1. Мономеры и реакции, используемые в ступенчатых процессах синтеза полимеров

4.1.1. Мономеры для поликонденсации

Как и в цепных процессах образования макромолекул, строение и реакционная способность мономеров для поликонденсационного метода синтеза полимеров играют решающую роль. Для образования цепи из молекул мономеров необходимо, чтобы каждая молекула мономера прореагировала двумя реакционными центрами, например:



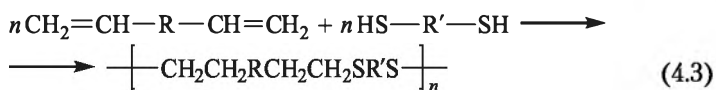
Реакционным центром называют активную часть (обычно один из атомов) молекулы, непосредственно участвующую в химическом взаимодействии. В результате взаимодействия реакционных центров образуется межзвенная связь (сложноэфирная $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ в случае реакции (4.2)).

Функциональной группой называют часть молекулы мономера, определяющую его принадлежность к тому или иному классу соединений и имеющую характерную реакционную способность.

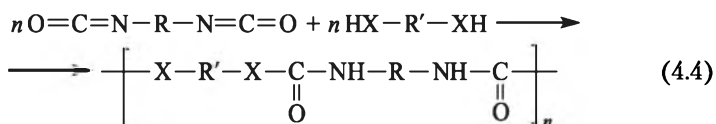


Функциональная группа определяет поведение мономера в химических реакциях. Так, в функциональных группах $-\text{NH}_2$ и $-\text{OH}$ реакционными центрами являются атомы водорода, а в группе $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ — атом азота. В принципе в зависимости от условий и в разных реакциях одна и та же функциональная группа может иметь различные реакционные центры. Так, при нейтрализации щелочью реакционным центром в группе $-\text{COOH}$ является атом Н, а при реакции со спиртом (этерификация) — атом кислорода группы OH . В химии высокомолекулярных соединений обычно используют термин «функциональная группа». Некоторые функциональные группы, входящие в состав наиболее распространенных мономеров для синтеза полимеров методом поликонденсации, приведены в табл. 4.1.

На практике чаще используют мономеры с функциональными группами $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$. Среди других мономеров табл. 4.1 следует обратить внимание на те, которые используют как в цепных, так и в ступенчатых методах синтеза полимеров; это винильная $-\text{CH}=\text{CH}_2$ и изоцианатная $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ группы. Так, при взаимодействии дивинильных соединений с дитиолами происходит ступенчатое образование макромолекул по схеме



При реакции диизоцианатов с диаминами ($\text{X} = \text{NH}$) или гликолями ($\text{X} = \text{O}$) образуются соответственно полимочевины и полиуретаны:



Характерными особенностями реакций (4.3) и (4.4), а также представленного в табл. 4.1 процесса синтеза полисилаэтилена являются отсутствие побочного низкомолекулярного продукта и одинаковый состав смеси исходных мономеров и образующегося полимера. Однако эти два критерия не могут служить основанием для отнесения процесса формирования макромолекул к цепному или ступенчатому.

Важной характеристикой мономеров является их **функциональность** — число реакционных центров (или функциональных групп) в одной молекуле. От значения функциональности зависит возможность образования линейных, разветвленных или трехмерных макромолекул. При поликонденсации бифункциональных

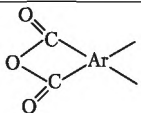
Таблица 4.1

Примеры функциональных групп в мономерах и типы полимеров, образующихся при поликонденсации

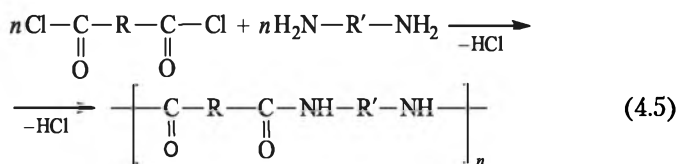
Функциональные группы		Низкомолекулярный продукт реакции	Образующаяся межзвенная связь	Тип образующегося полимера
первая	вторая			
$-\text{OH}$	$\text{HOOC}-$	H_2O	$\begin{array}{c} -\text{C}-\text{O}- \\ \\ \text{O} \end{array}$	Сложный полиэфир
$-\text{OH}$	$\text{ROOC}-$	RON	То же	То же
$-\text{OH}$	$\text{HO}-$	H_2O	$-\text{O}-$	Простой эфир
$-\text{OH}$	$\text{Cl}-$	HCl	То же	То же
$-\text{NH}_2$	$\text{HOOC}-$	H_2O	$\begin{array}{c} -\text{C}-\text{NH}- \\ \\ \text{O} \end{array}$	Полиамид
$-\text{NH}_2$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{C}- \\ \diagup \\ \text{O} \end{array}$	HCl	То же	То же
$-\text{NH}_2$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{C}-\text{O}- \\ \diagup \\ \text{O} \end{array}$	То же	$\begin{array}{c} -\text{O}-\text{C}-\text{NH}- \\ \\ \text{O} \end{array}$	Полиуретан
$-\text{NH}_2$	Cl	$-\text{HCl}-$	$-\text{NH}-$	Полиамин
$-\text{NH}_2$	$\text{O}=\text{C}=\text{N}-$	Нет	$\begin{array}{c} -\text{NH}-\text{C}-\text{NH}- \\ \\ \text{O} \end{array}$	Полимочевина
$-\text{OH}$	То же	То же	$\begin{array}{c} -\text{O}-\text{C}-\text{NH}- \\ \\ \text{O} \end{array}$	Полиуретан
$-\text{NH}_2$	$\text{O}=\text{CH}-$	H_2O	$-\text{N}=\text{CH}-$	Полиазометин (полишиффово основание)
$\text{>C}-\text{Cl}$	$\text{Cl}-\text{C}\leq$	Cl (в виде NaCl)	$\text{>C}-\text{C}\leq$	Полиуглеводород
$\text{>C}-\text{Cl}$	$\text{H}-\text{C}\leq$	HCl	То же	То же
$\text{>C}-\text{OH}$	То же	H_2O	$-\text{H}-$	$-\text{H}-$
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array}$	$-\text{H}-\text{Ar}(\text{OH})-$ $ $	То же	$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{Ar}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{R} \end{array}$	Фенолоформальдегидный полимер
$-\text{ONa}$	$\text{Cl}-\text{ArSO}_2-$	NaCl	$-\text{O}-\text{Ar}-\text{SO}_2-$	Ароматический полисульфон
$-\text{R}-\text{Cl}$	$\text{NaS}-$	То же	$-\text{R}-\text{S}-$	Полисульфид
$-\text{SH}$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$	Нет	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-$	То же



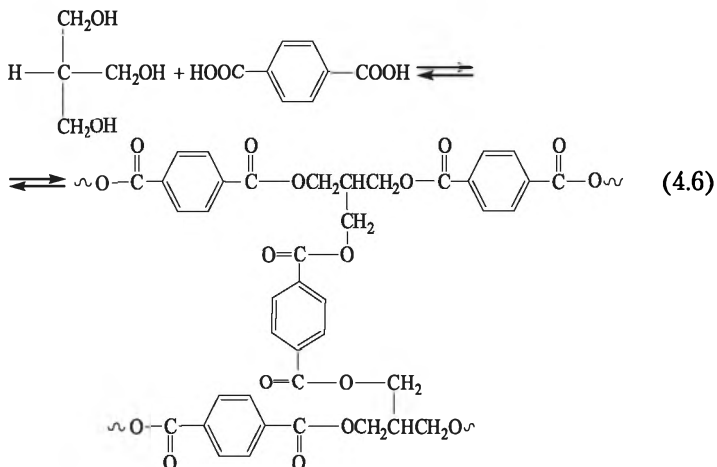
Окончание табл. 4.1

Функциональные группы		Низкомолекулярный продукт реакции	Образующаяся межзвенная связь	Тип образующегося полимера
первая	вторая			
$\geq \text{Si}-\text{H}$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$	Нет	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si} \leq$	Полисилаэтилен
$\geq \text{Si}-\text{OH}$	$\text{HO}-\text{Si} \leq$	H_2O	$-\text{O}-\text{Si}-$	Полисилоксан
$-\text{NH}_2$		Нет	$-\text{HN} > \text{Ar} < \text{HOOC}$	Полиамидокислота
$-\text{OH}$	$\text{Cl}-\text{P}(\text{OH})-$	HCl	$-\text{O}-\text{P}(=\text{O})-$	Полиэфиры фосфорных кислот

мономеров образуются линейные цепи, например при взаимодействии дихлорангидридов дикарбоновых кислот и диаминов:



Если же один или оба исходных мономера имеют три функциональные группы или более, то возможно образование трехмерного пространственного полимера, как в случае поликонденсации триметилолметана и терефталевой кислоты:



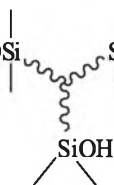
У. Карозерс предложил уравнение, связывающее степень завершенности поликонденсации в момент начала гелеобразования (p_r) с функциональностью (f) при эквивалентном соотношении функциональных групп:

$$p_r = \frac{2}{f}. \quad (4.7)$$

В случае бифункционального мономера $f = 2$ и $p_r = 1$, что означает образование линейного полимера. Для трифункционального мономера $p_r = 2/3$, а для тетрафункционального — $1/2$ (если процесс не осложнен побочными реакциями). При использовании смесей мономеров разной функциональности среднюю функциональность этой смеси рассчитывают с учетом молярной доли каждого из мономеров. Например, средняя функциональность смеси

двух молей силоксантриола $\text{HOSi} \sim \text{SiOH}$ и четырех молей силок-

сандиола $\text{HOSi} \sim \text{SiOH}$ будет равна



$$f_{\text{ср}} = 3 \frac{2}{6} + 2 \frac{4}{6} = 2,33.$$

Однако правило Карозерса соблюдается не всегда, и основные причины этого следующие:

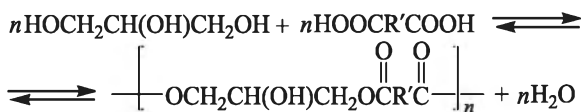
1) различие в реакционной способности функциональных групп, вследствие чего они вступают в реакцию в различных условиях, что может для полифункционального мономера привести к образованию не трехмерного, а линейного полимера;

2) различие в реакционной способности может возникать в результате реакции при формировании олигомеров;

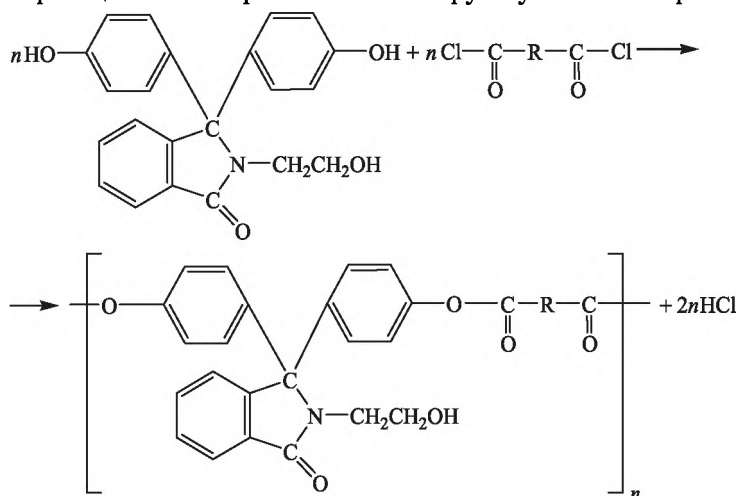
3) взаимное расположение функциональных групп в молекуле мономера, которое может благоприятствовать образованию циклов в цепи вместо трехмерного полимера.

Примерами мономеров с различной активностью функциональных групп могут служить глицерин и N-β-гидроксиэтилфенолфтаlein. Первичные OH-группы глицерина более активны в полиэтерификации с дикарбоновыми кислотами, в результате чего на первой стадии поликонденсации (до температуры 180°C) образуется линейный полиэфир:

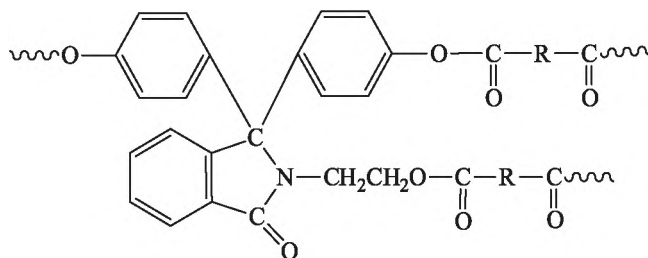




При более высокой температуре и хотя бы небольшом избытке дикарбоновой кислоты становится возможным формирование трехмерного полимера. Аналогично различается активность функциональных OH-групп в N-β-гидроксиэтилфенолфталейне. При низкотемпературной поликонденсации этого мономера с дихлорангидридом дикарбоновой кислоты образуется линейный полимер за счет реакции только фенольных OH-групп указанного триола:



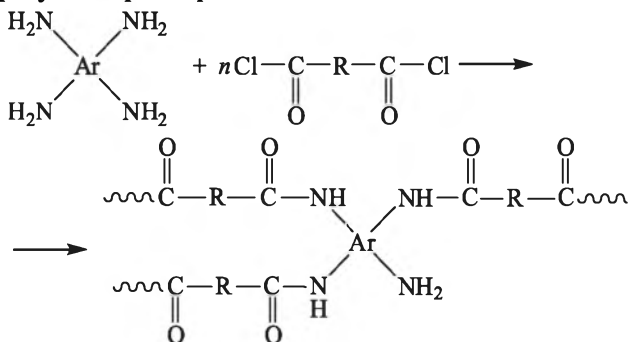
При высокотемпературной поликонденсации с дихлорангидридом дикарбоновой кислоты реагируют все три OH-группы, и получается трехмерный полимер:



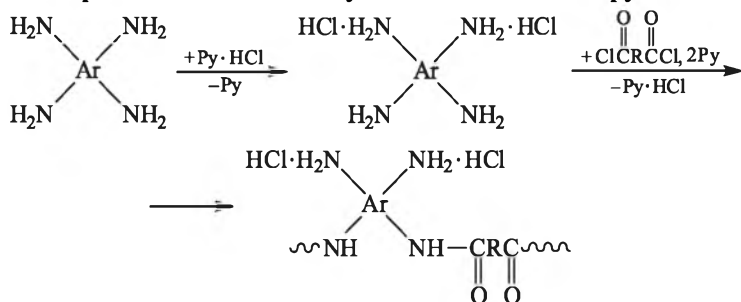
Изменение активности функциональных групп в процессе поликонденсации может быть вызвано различными причинами. Так, при взаимодействии ароматических тетрааминов с дихлорангидридами некоторых дикарбоновых кислот в среде нейтраль-



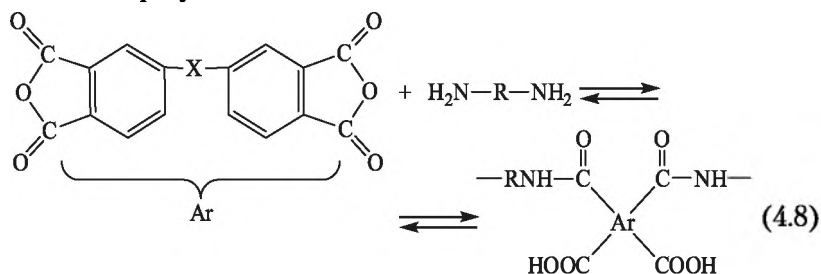
ных растворителей в реакцию вступают три NH_2 -группы тетрамина и образуется трехмерная полиамидокислота:



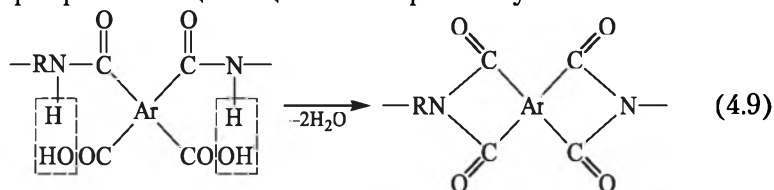
При осуществлении этой же реакции в присутствии солянокислого пиридина происходит связывание двух NH_2 -групп в хлоридат, значительное уменьшение их активности и формирование линейного полимера за счет реакции с дихлорангидридом дикарбоновой кислоты двух свободных аминогрупп:



Преимущественное протекание циклизации при благоприятном расположении функциональных групп в молекуле мономера иллюстрирует широко развиваемый в последние годы синтез полигетероариленов. Так, при взаимодействии диангидридов тетракарбоновых кислот (четырефункциональные мономеры) с диаминами образуются линейные полиамидокислоты:

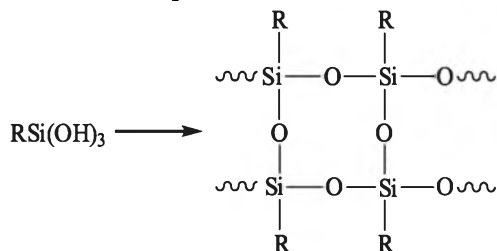


При дальнейшем межмолекулярном взаимодействии карбоксильных групп с иминогруппами других цепей можно было ожидать образования трехмерного полимера. Однако процесс идет преимущественно по типу внутримолекулярной конденсации с формированием циклоцепных макромолекул:



Такому течению процесса способствует орто-расположение функциональных групп.

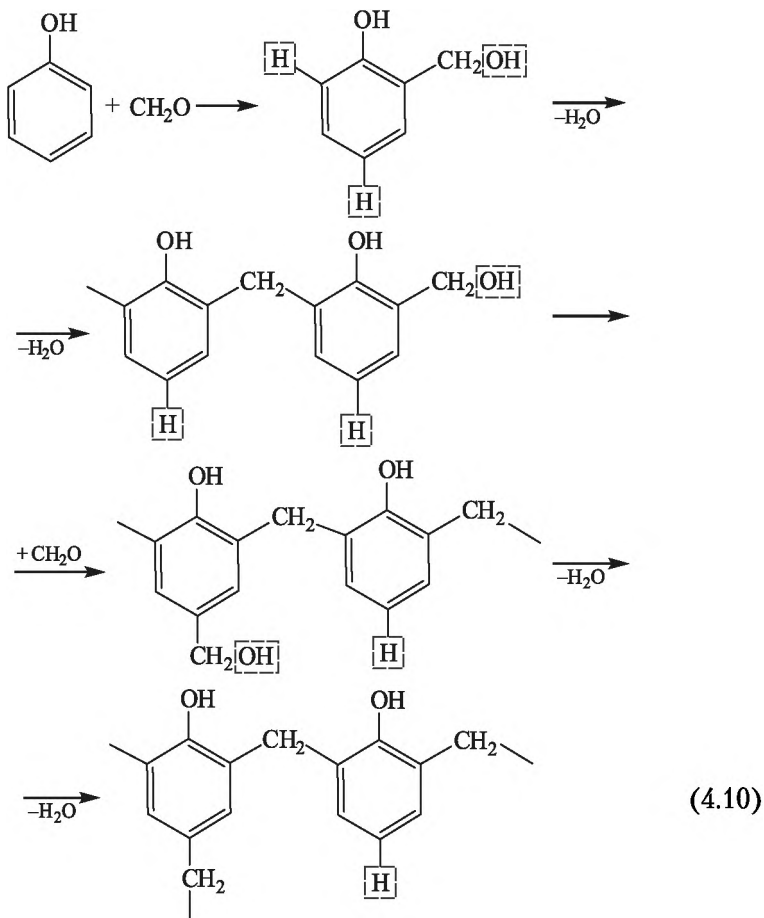
Трехмерные полимеры сетчатого строения образуются в основном при поликонденсации кремнийорганических полигидроксильных соединений, например RSi(OH)_3 . Однако в специальных условиях могут быть получены циклоцепные полимеры линейного лестничного строения:



Так как наличие определенного числа функциональных групп в молекуле подвергаемого поликонденсации мономера может не отражать его истинной функциональности в конкретных условиях процесса, академик В. В. Коршак предложил различать возможную, практическую и относительную функциональность мономеров. Возможная функциональность Φ_v — это общее число активных групп в молекуле мономера; для данного соединения эта величина постоянная, определяемая его химическим строением. Практическая функциональность $\Phi_{\text{пр}}$ — число функциональных групп, способных вступать в реакцию в данных условиях (температура, концентрация, наличие катализатора); эта величина может меняться в зависимости от условий процесса и от строения мономера. Отношение $\Phi_v/\Phi_{\text{пр}}$ называют относительной функциональностью $\Phi_{\text{отн}}$.

Формирование функциональных групп может происходить и в процессе синтеза полимера методом поликонденсации. Так,

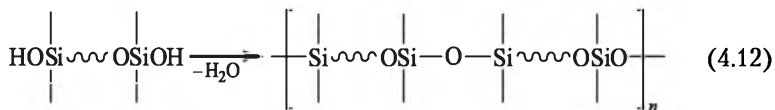
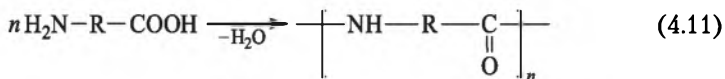
фенол и формальдегид с точки зрения функциональности непригодны для синтеза полимеров, поскольку они моnofункциональны. Однако при их взаимодействии образуются би- и трифункциональные соединения (функциональные группы обведены пунктирными квадратами):



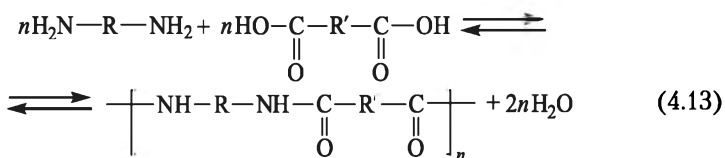
Классификация мономеров. Применяемые для синтеза полимеров методом поликонденсации мономеры разделяют на две группы: мономеры для гомополиконденсации и мономеры для гетерополиконденсации (табл. 4.2).

Мономеры для гомополиконденсации — это вещества, содержащие в молекуле одинаковые или различные функциональные группы, способные к взаимодействию друг с другом, например:





Для гетерополиконденсации используют мономеры, в отдельности не способные к образованию полимеров, но образующие их при взаимодействии друг с другом, например:



Ни диамин, ни дикарбоновая кислота сами по себе полимер дать не могут — цепные молекулы формируются только при взаимодействии этих соединений между собой. Поэтому мономеры для гетерополиконденсации часто называют сомономерами. Можно отметить, что основное отличие в строении мономеров для гомо- и гетерополиконденсации состоит в том, что первые содержат способные к взаимодействию между собой реакционные центры, а молекулы мономеров для гетерополиконденсации содержат реакционные центры, не способные к взаимодействию между собой.

Таблица 4.2

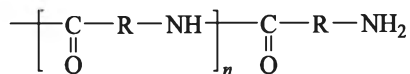
Основные группы поликонденсационных мономеров

Отличительный признак	Мономеры для			
	гомополиконденсации		гетерополиконденсации	
	тип а-а	тип а-б	тип а-а	тип а-б*
Возможность взаимодействия между реакционными центрами одной молекулы мономеров	Да	Да	Нет	Нет
Строение реакционных центров молекулы мономера	Одинаковое	Разное	Одинаковое	Разное
Мономеры	Гликоли, силоксандиолы	Аминокислоты, оксикислоты	Диамины, дикарбоновые кислоты	Аминоспирты

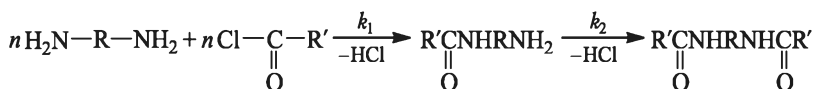
* Штрих обозначает, что в отличие от мономера а-б функциональные группы данного мономера не способны к взаимодействию друг с другом.



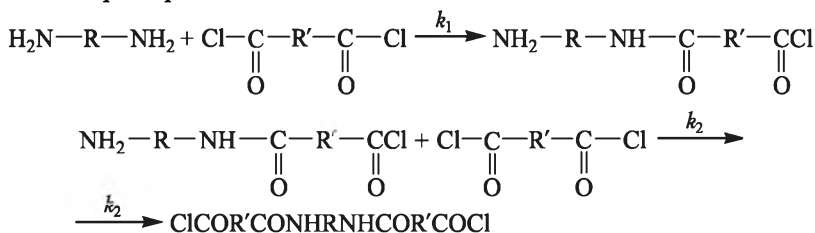
Реакционная способность мономеров и олигомеров. Основопологающим принципом ступенчатых реакций образования макромолекул является предложенный П. Флори принцип независимости реакционной способности функциональных групп от длины цепи, с которой они связаны. Так, активность концевой аминогруппы в цепи

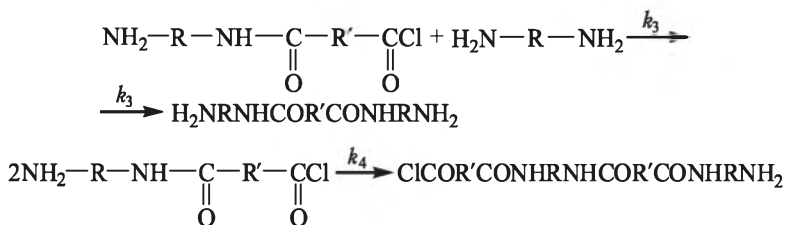


предполагается одинаковой независимо от значения n . Для большинства процессов поликонденсации экспериментально установлено, что принцип Флори соблюдается при $n \geq 5 \div 10$. Что касается исходных мономеров и первичных продуктов конденсации (димеров, тримеров), то реакционная способность их функциональных групп может быть различной. Например, при ацилировании диаминов происходит последовательное замещение первой и второй NH_2 -групп с константами скорости реакции соответственно k_1 и k_2 :



Для многих диаминов алифатического ряда константы k_1 и k_2 равны между собой и изменение числа моно- и дизамещенных продуктов определяется только концентрационными факторами. Для ароматических и некоторых алифатических диаминов $k_1 \neq k_2$; следовательно, замещение первой аминогруппы вызывает изменение активности второй, причем известны случаи, когда $k_1/k_2 > 1$ и $k_1/k_2 < 1$. Мономеры, в которых активность второй функциональной группы изменяется после превращения первой, называют мономерами с взаимозависимыми функциональными группами, а отношение k_1/k_2 — коэффициентом взаимозависимости функциональных групп. Аналогичные эффекты возможны и при взаимодействии двух бифункциональных мономеров: в этом случае начало процесса характеризуется четырьмя константами скорости, например:





Различие между k_1 и k_2 может быть весьма значительным. Так, для ароматических диаминов и дихлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот отношение k_1/k_2 изменяется от 6 до 73. Это отношение определяет относительную реакционную способность мономеров и олигомеров. При переходе от мономеров к ди-, три-, тетрамерам и к более длинным олигомерам различие в реакционной способности функциональных групп уменьшается, и к таким системам становится применимым правило Флори.

Однако имеются случаи нарушения принципа Флори. Как можно отметить из рассмотрения рис. 4.1, активность концевых групп олигомера может отклоняться как в сторону уменьшения,

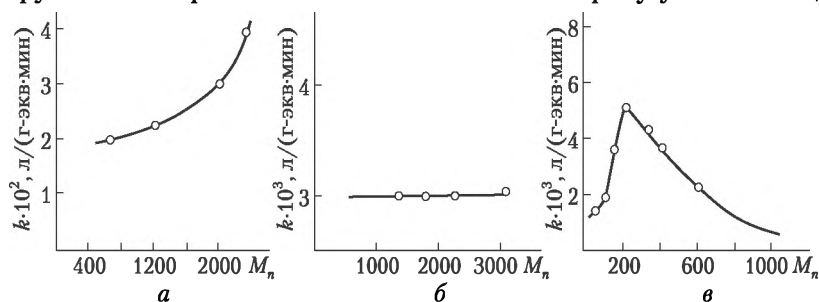
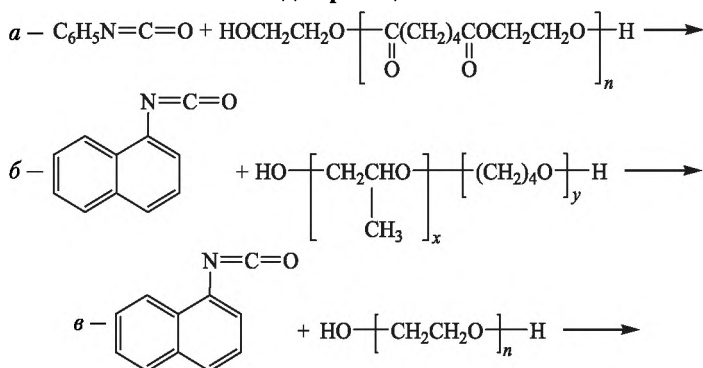


Рис. 4.1. Зависимость константы скорости образования полиуретанов от молекулярной массы гидроксилсодержащих олигоэфиров для реакций:



так и повышения их активности. Причины таких отклонений могут быть разными; основными являются следующие:

- конфигурационные эффекты — изменение реакционной способности концевой группы макромолекулы под влиянием соседних звеньев;
- конформационные эффекты — изменение активности концевой группы за счет изменения формы макромолекулы (например, ее свертывания в плохом растворителе);
- ассоциации макромолекул в растворе, экранирующие концевые группы и уменьшающие их подвижность;
- изменение диэлектрической проницаемости среды за счет исчезновения одного типа групп и появления других и т.п.

Реакционную способность характеризуют константами скорости реакции реагента в стандартных условиях, однако для процессов поликонденсации их определение затруднено. Поэтому для сравнительной оценки химической активности поликонденсационных мономеров часто используют косвенные методы, основанные на сопоставлении физико-химических характеристик мономеров.

Так, установлена взаимосвязь констант ионизации ароматических диаминов со скоростью их ацилирования бензоилхлоридом. Активность мономеров может быть также оценена по термодинамическим данным: в соответствии с правилом Поляни — Эванса — Семенова чем выше тепловой эффект реакции, тем ниже ее энергия активации и, следовательно, выше скорость. В табл. 4.3 сопоставлены теплоты нейтрализации первой и второй аминогрупп некоторых ароматических диаминов и константы их ионизации.

Таблица 4.3

Теплоты образования хлоргидратов соляной кислоты с первой (Q_1) и второй (Q_2) аминогруппами в некоторых ароматических диаминах

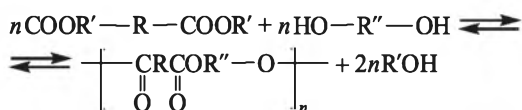
Диамин	Q_1 , кДж/ моль	Q_2 , кДж/ моль	$\frac{Q_1}{Q_2}$	Константы ионизации		$\frac{pK_{a_1}}{pK_{a_2}}$
				pK_{a_1}	pK_{a_2}	
<chem>Nc1ccc(N)cc1</chem>	91,9	54,1	1,70	6,08	3,29	1,85
<chem>Nc1ccc(N)cc1</chem>	76,8	50,7	1,50	4,88	2,65	1,80
<chem>Nc1ccc(Oc2ccc(N)cc2)cc1</chem>	74,8	66,8	1,12	5,30	4,20	1,26
<chem>Nc1ccc(Cc2ccc(N)cc2)cc1</chem>	71,4	70,6	1,00	4,70	4,60	1,00

Можно отметить, что отношения теплот нейтрализации и констант ионизации хорошо коррелируют между собой; примерно в такой же последовательности изменяется и реакционная способность первой и второй аминогрупп в приведенном ряду диаминов.

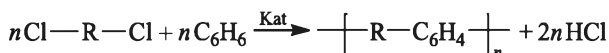
4.1.2. Типы и характер реакций поликонденсации

Многие реакции органической химии, известные для монофункциональных веществ, при осуществлении их на полифункциональных соединениях приводят к образованию цепных молекул: к их числу относятся реакции нуклеофильного и электрофильного замещения, присоединения, рекомбинации, координации и др. (при синтезе полимеров к названию типа реакции добавляют приставку поли- — полиприсоединение, полирекомбинация и т.д.).

Каждый тип реакций поликонденсации подразделяют с учетом специфики протекающих превращений; например, процессы полизамещения включают реакции полиэтерификации (см. схемы (4.6), (4.12)), полиперэтерификации



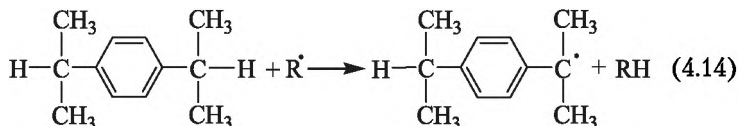
полиамидирования (реакции (4.5), (4.11) и (4.13)), полиалкилирования



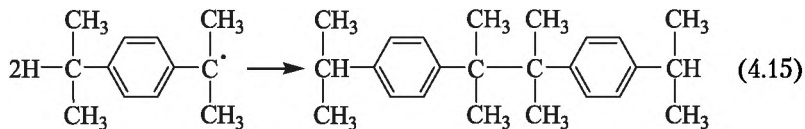
полиаминирования, полиимидизации (схема (4.9)) и др.

Кроме типичных реакций полиприсоединения (см. схемы (4.3) и (4.4)) можно указать также на процесс образования полиамидокислот при взаимодействии диангидридов тетракарбоновых кислот с диаминами (первая стадия синтеза полиимидов) — (схема (4.8)).

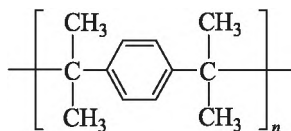
К радикальным процессам поликонденсации относится реакция полирекомбинации. При нагревании в присутствии пероксида мономера с подвижным атомом водорода, например диизопропенилбензола, в результате реакции с пероксидным радикалом образуется алкильный радикал



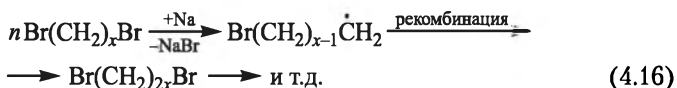
способный к рекомбинации:



Далее происходят отрыв третичного атома водорода от димера и последующая рекомбинация образовавшегося радикала с ему подобным; в результате радикальная по механизму реакция приводит к ступенчатому формированию цепи строения:

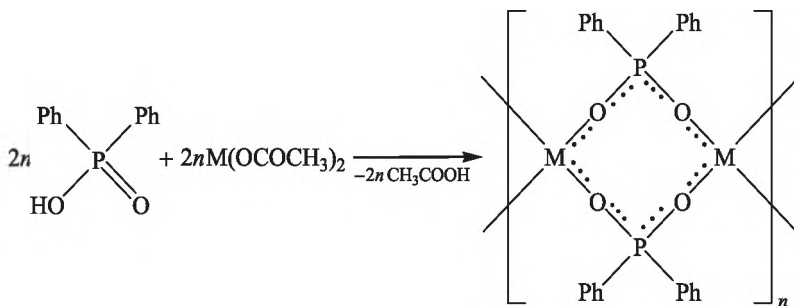


Еще одним примером радикального ступенчатого процесса полимерообразования является реакция α, ω -дибромалкана с натрием, приводящая к образованию полиметилена (полиэтилена) поликонденсационным методом:

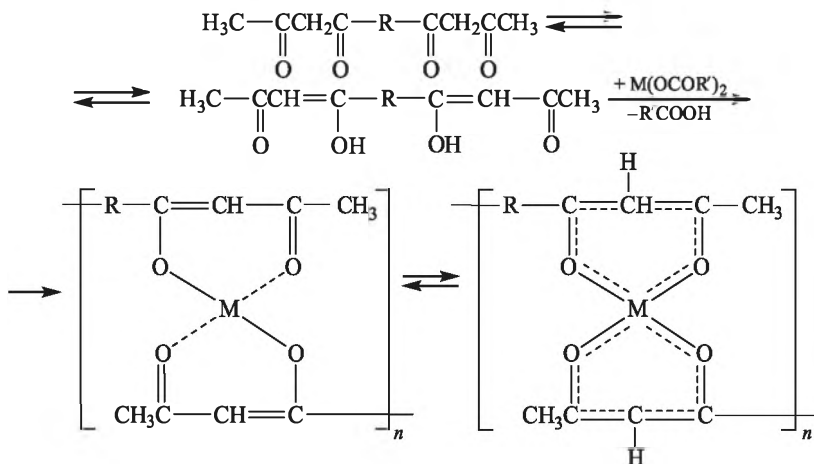


Эта реакция также является типичной полирекомбинацией, при этом генерация радикалов происходит за счет взаимодействия концевых C–Br связей с натрием.

Поликоординация, используемая для синтеза полимеров клешневидной (хелатной) структуры, обычно сопровождается процессами замещения. Так, при взаимодействии дифенилфосфоновой кислоты с диацетатами металлов $\text{M}(\text{OCOCH}_3)_2$ выделяется уксусная кислота и образуются полимеры мостиковой структуры с «выравненными» связями между центральным атомом Р и атомами кислорода:

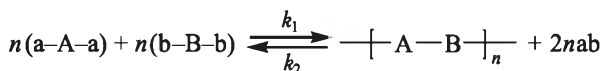


Аналогичные по строению полимеры синтезируют и на основе *бис*-дикарбонильных соединений, например *бис*-ацетилацетонатных, реагирующих с соединениями переходных металлов в енольной форме:



И в этом случае процесс поликоординации сопровождается выделением побочного низкомолекулярного продукта.

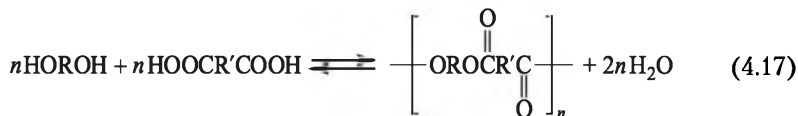
Равновесие в поликонденсационных процессах. Как и любой химический процесс, поликонденсация, представленная в общем виде уравнением



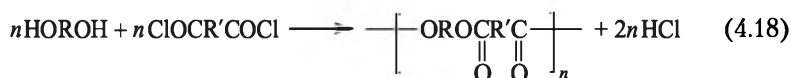
характеризуется определенными константами прямой и обратной реакций, а отношение этих констант представляет собой константу равновесия данной реакции:

$$K_p = \frac{k_1}{k_2}.$$

В принципе поликонденсация может быть как обратимой:



так и необратимой:



Иногда обратимые реакции называют равновесными, а необратимые — неравновесными, однако термины «равновесный» и «неравновесный» целесообразнее относить к состояниям (положению равновесия), а не к процессам.

В равновесном состоянии константу равновесия K_p можно выразить через равновесные концентрации составляющих реагентов, например для реакции (4.17)

$$K_p = \frac{[-\text{COO}^-][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{OH}][\text{COOH}]}. \quad (4.19)$$

Если выразить долю прореагировавших функциональных групп (ОН и СООН в рассматриваемом примере) через x и принять, что константы равновесия на всех этапах процесса одинаковы, то уравнение (4.19) можно переписать в виде

$$K_p = \frac{x_p}{(1 - x_p)^2},$$

где x_p — завершенность процесса в состоянии равновесия.

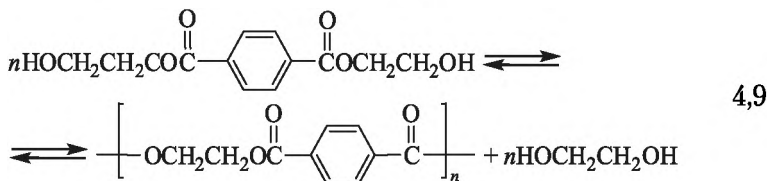
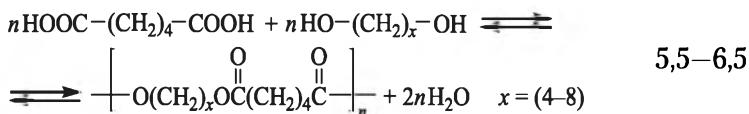
Для завершающих этапов поликонденсации (а они наиболее важны при синтезе высокомолекулярных соединений) $x_p \rightarrow 1$, поэтому

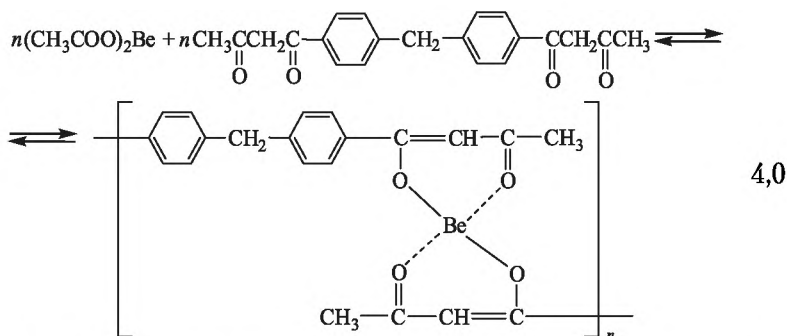
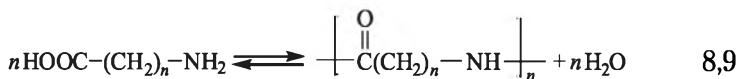
$$K_p = \frac{x_p}{(1 - x_p)^2} \quad \text{и} \quad x_p = 1 - \frac{1}{K_p^{0.5}}. \quad (4.20)$$

Определенной границы между обратимыми и необратимыми процессами поликонденсации нет; одни авторы относят к обратимым реакции с K_p до 10^3 , другие — до 10^1 . Ниже приведены константы равновесия некоторых реакций поликонденсации, отнесение которых к обратимым или необратимым не вызывает сомнений.

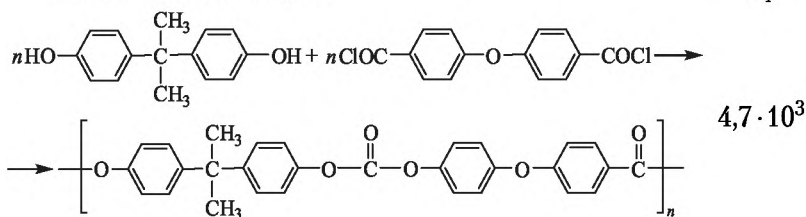
Обратимые реакции:

K_p

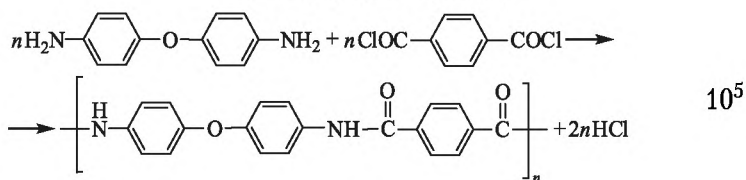




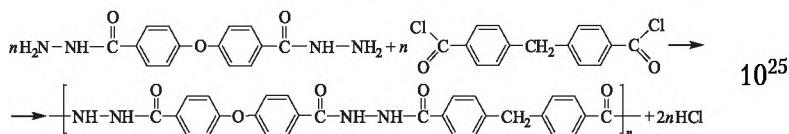
Необратимые реакции:



полиэфир (полиарилат)



полиамид



полигидразин

Кроме констант равновесия обратимые и необратимые поликонденсационные процессы значительно различаются по константам скорости, теплотам реакции и энергии активации (табл. 4.4): необратимые процессы характеризуются более высокой скоростью, большей теплотой реакции и меньшей энергией активации.



Таблица 4.4

Некоторые термодинамические и кинетические характеристики процессов поликонденсации

Показатель	Значение показателя для процесса	
	обратимого	необратимого
Константа равновесия	до 10	до 10^{25}
Теплота реакции, кДж/моль	$\gg 130$	$\gg 340$
Константа скорости*, л/(моль · с)	$10^{-7} - 10^{-3}$	$\gg 10$
Энергия активации, кДж/моль	40–60	4–65

* В оптимальном для каждого типа реакций интервале температур.

В тех случаях, когда поликонденсация протекает без образования низкомолекулярного продукта, средняя степень полимеризации (обозначаемая в данной главе через \bar{n}) оказывается связанной с константой равновесия простым соотношением

$$\bar{n} = \sqrt{K_p},$$

а в случае выделения низкомолекулярного продукта z

$$\bar{n} = \sqrt{\frac{K_p}{[z]}}.$$

Очевидно, что при малых значениях K_p образование высокомолекулярного продукта затруднено, поэтому при синтезе полимеров равновесной поликонденсацией используют специальные приемы, в частности удаление из сферы реакции низкомолекулярного продукта (понижение $[z]$).

Важный прием для повышения K_p — понижение температуры. Как и для любой экзотермической реакции, в равновесной поликонденсации константа равновесия с повышением температуры уменьшается. Для получения более высокомолекулярных продуктов первую стадию процесса обычно проводят при более высокой температуре с получением олигомеров (выигрыш в скорости), а завершают процесс при более низкой температуре с удалением в вакууме низкомолекулярного продукта (если он выделяется) — повышение K_p и, следовательно, молекулярной массы.

Для необратимой поликонденсации $\bar{n} < \sqrt{K_p}$, т.е. молекулярная масса определяется не термодинамическими, а кинетическими факторами — соотношением между скоростями реакций образования макромолекул и прекращения их роста.



4.2. Стадии поликонденсационных процессов

Так же как и цепные, ступенчатые процессы синтеза макромолекул включают три основных стадии:

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

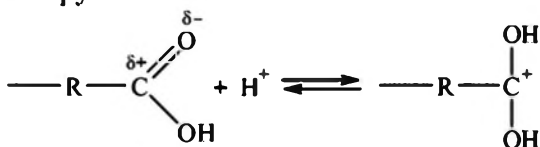
4.2.1. Образование реакционных центров

При использовании многих мономеров с OH- , COOH- , ROCO- , ClCO- , $\text{H}_2\text{N-}$, HS- и другими функциональными группами (см. табл. 4.1) реакционные центры уже имеются в составе указанных функциональных групп (например, атомы H в OH- , COOH- и $\text{H}_2\text{N-}$ группах) и возможность их взаимодействия определяется лишь условиями — температурой, наличием катализатора и др.

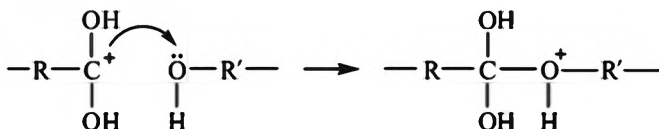
Большинство поликонденсационных процессов являются каталитическими; катализатором в них является или один из исходных компонентов (например, дикарбоновая кислота), или специально вводимые вещества. По механизму действия катализаторов или инициаторов (механизму образования активных центров) В. В. Коршак предложил классифицировать поликонденсационные процессы на четыре основных типа:

- катионная поликонденсация;
- анионная поликонденсация;
- ионно-координационные процессы;
- свободнорадикальная поликонденсация.

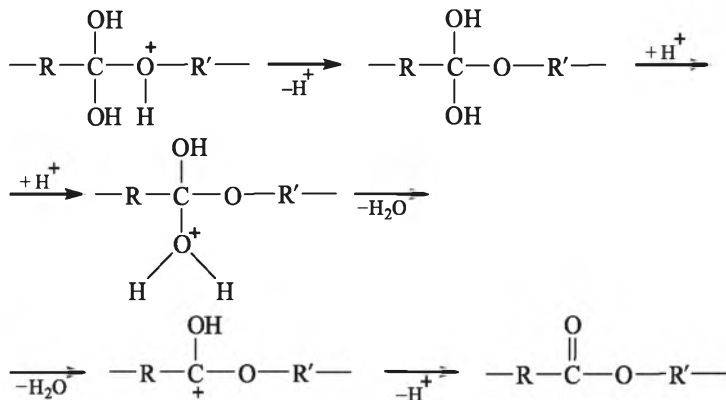
Примерами поликонденсации, протекающей по катионному механизму, могут быть реакции полиэтерификации и полиамидирования. Механизм реакции дикарбоновых кислот с гликолями, катализируемой протонами (их источником может быть как исходная дикарбоновая кислота, так и специально вводимая органическая или неорганическая кислота), включает протонирование карбоксильной группы:



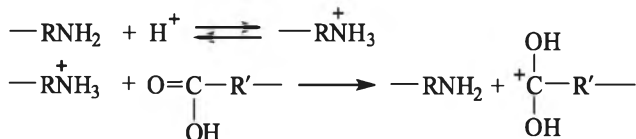
и последующую атаку ионом карбония OH- группы гликоля:



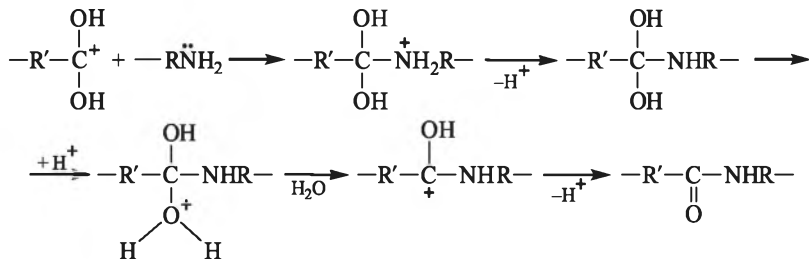
Оксониевый катион стабилизируется элюминированием протона, который, присоединяясь к одной из OH-групп, способствует последующему отщеплению воды:



В случае полиамидирования процесс начинается с протонирования аминогруппы исходного мономера и взаимодействия образовавшегося аммонийного катиона с карбоксильной группой:



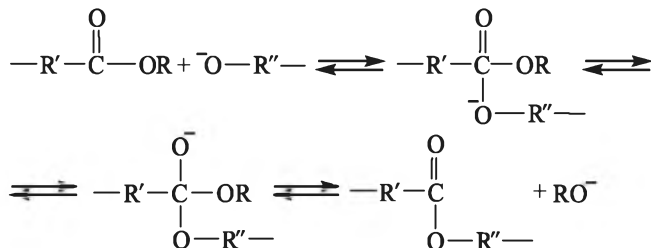
Дальнейшее превращение сформировавшегося реакционного центра — карбокатиона — аналогично приведенным выше для полиэтерификации:



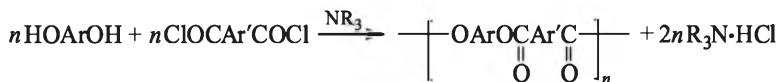
Примером анионной поликонденсации является катализируемая гликолятами щелочных металлов полиперэтерификация эфиров дикарбоновых кислот гликолями:



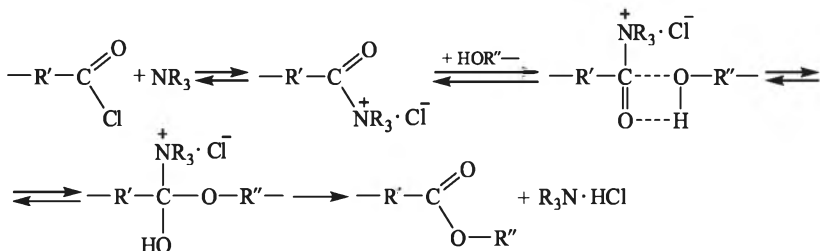
Образование активного центра в этом случае связано с атакой гликолевого аниона на атом углерода карбонильной группы и образованием оксониевого аниона, превращение которого с элиминированием аниона RO^- приводит к образованию межзвенной связи между реагирующими олигомерами:



Ионно-координационный механизм характерен для процессов поликонденсации дихлорангидридов дикарбоновых кислот с бис-фенолами в присутствии третичных аминов (синтез полиарилатов):



Формирование активных центров в этом случае связано с образованием ионной связи между молекулой третичного амина и хлорангидридной группой, последующей координацией соли с молекулой бисфенола и превращениями по схеме



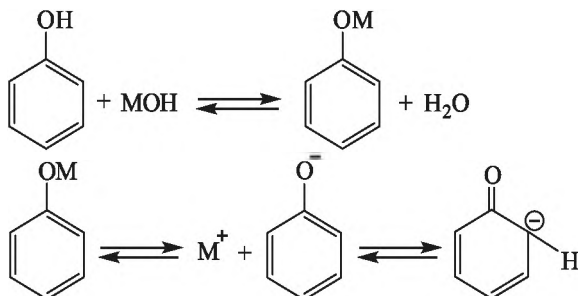
Во всех рассмотренных выше случаях функциональные группы в исходных мономерях присутствовали заранее и катализ процесса заключался лишь в переводе их в активное для данного взаимодействия состояние. Однако во многих случаях функциональные группы формируются непосредственно в поликонденсационном процессе.

Типичными примерами являются реакции образования радикалов в процессах полирекомбинации (см. схемы (4.14) и (4.16)): активные радикальные центры образуются непосредственно в процессе поликонденсации. Такая же ситуация характерна и для

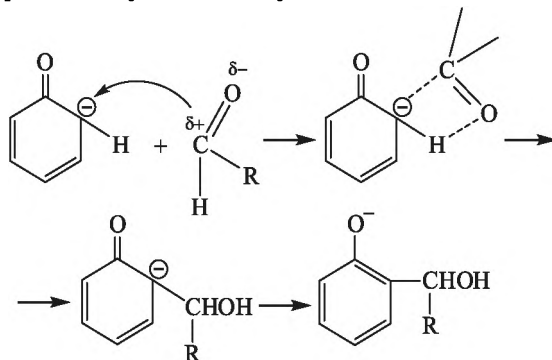


процессов образования фенолоформальдегидных полимеров (схема (4.10)), а также мочевино-, меламина- и анилино-альдегидных олигомеров.

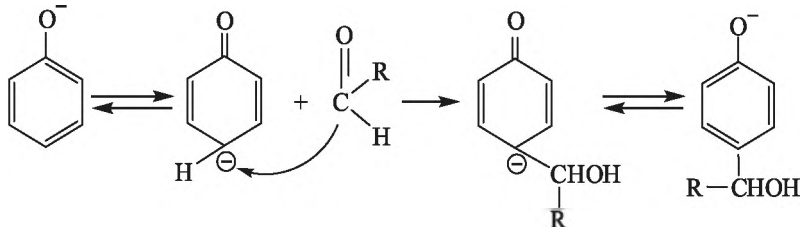
Поликонденсация фенолов с альдегидами активно протекает в присутствии ионных катализаторов — кислот, щелочей, солей органических оснований. Особенно активными являются щелочные катализаторы, в присутствии которых образуется феноксидный анион



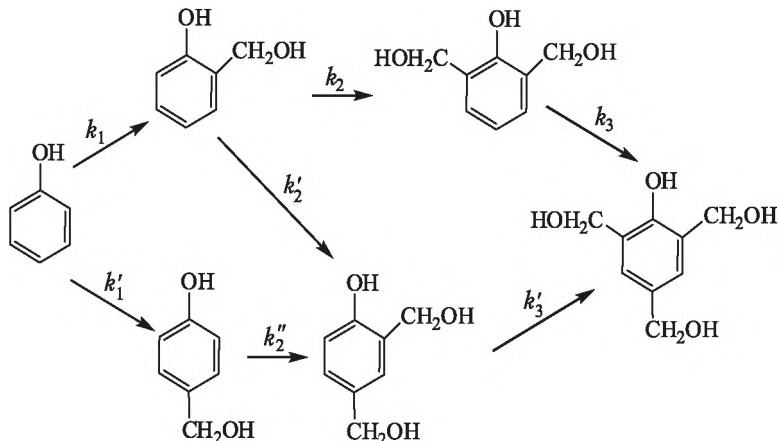
(М — атом щелочного металла), способный к перераспределению электронной плотности в ядре с локализацией ее в орто-положении, которое и атакуется молекулой альдегида RCOH:



С близкой скоростью может идти замещение атома водорода и в пара-положении фенола:



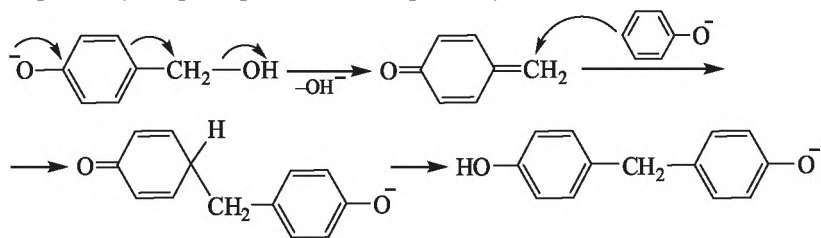
При избытке альдегида происходит дальнейшее замещение атомов водорода в цикле *o*- или *p*-метилолфенолов. Схема возможных превращений при образовании триметилолфенола (в $RCH=O$ радикал $R = H$) следующая:



Приведенные значения констант скорости указанных реакций (при 30°C) свидетельствуют о существенной разнице в реакционной способности атомов H в разных положениях фенольного кольца: $k_1 \cdot 10^6 = 5,3$; $k'_1 \cdot 10^6 = 6,2$; $k_2 \cdot 10^6 = 8,7$; $k'_2 \cdot 10^6 = 7,3$; $k_2'' \cdot 10^6 = 3,8$; $k_3 \cdot 10^6 = 42,0$; $k'_3 \cdot 10^6 = 9,1$ л/(моль · с).

Электронодонорные метилольные группы, как правило, увеличивают способность фенола к дальнейшему замещению (кроме *p*-метилолофенола); особенно активным является *o,o*-диметилолфенол (высокое значение k_3).

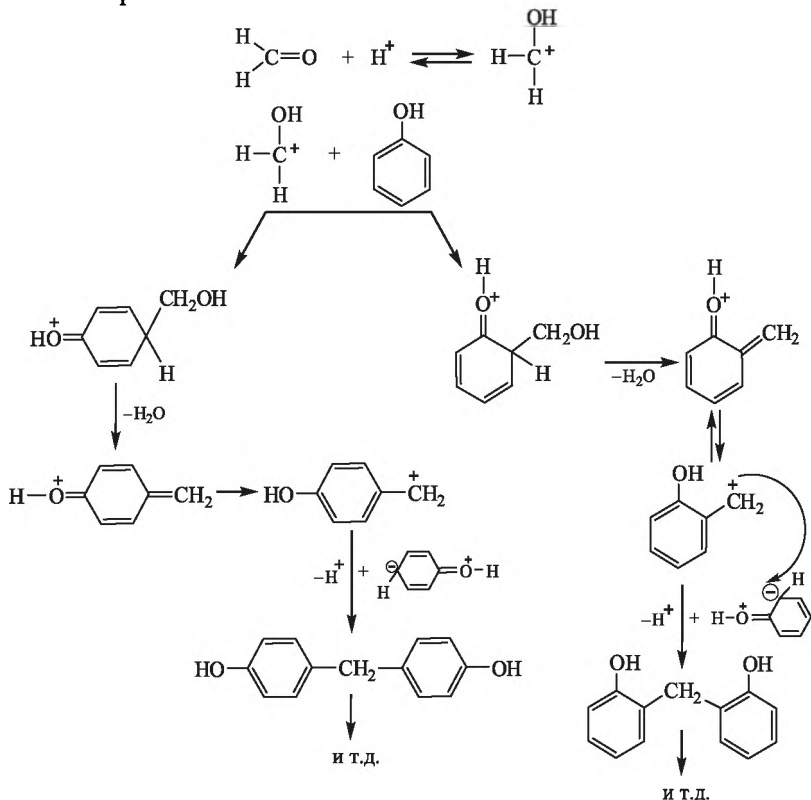
Неодинаковой реакционной способностью обладают и функциональные группы в формальдегиде (сам формальдегид и образовавшаяся из него метилольная группа). Как считают, взаимодействие с участием метилольных групп происходит следующим образом (на примере *p*-метилолфенола):



В присутствии кислотных катализаторов происходит протонирование альдегида и атака карбокатиона в орто- или пара-положе-

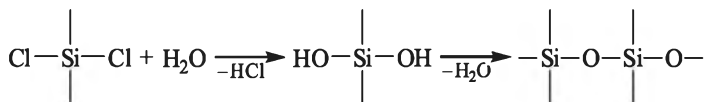
ние цикла по отношению к фенольному гидроксилу (дана схема для реакции фенола с формальдегидом).

Первый промежуточный продукт реакции — хинометидный катион — является очень активным и, быстро взаимодействуя с цвиттерионной формой фенола, образует диоксифенилметан. В отличие от щелочного катализа в присутствии кислот метил-ольные производные фенола образуются редко, особенно при избытке фенола:

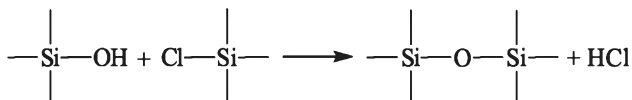


Характерным примером формирования активных центров непосредственно при поликонденсации является процесс гидролитической поликонденсации кремнийорганических мономеров типа $\text{R}_m\text{SiX}_{4-m}$, где R — органический радикал (чаще CH_3 , C_2H_5 и C_6H_5); X — хлор, алкокси- или ацилокси-радикалы; $m = 1 \div 3$. Для начала формирования цепи необходимо предварительное гидролитическое отщепление групп X с образованием связанных с атомом Si групп OH, последующая конденсация которых и приводит к росту силоксановой цепи. В случае органохлорсиланов их

гидролитическая поликонденсация может быть представлена схемой



В определенных условиях (недостаток гидролизующего агента, основной катализ) кроме гомоконденсации силанольных групп становится возможной и гетерофункциональная поликонденсация:



Соотношение между реакциями гомо- и гетерофункциональной конденсации при гидролизе кремнийорганических мономеров можно регулировать условиями процесса, а также изменением природы органического радикала и гидролизуемой группы в исходном мономере.

4.2.2. Стадия образования цепных молекул при поликонденсации

Отличительной особенностью реакций на стадии роста является их бимолекулярность: образование межзвенных связей протекает при взаимодействии двух любых (принадлежащих любым n -мерам) реакционных центров. При поликонденсации в реакционной системе в любой момент времени протекает одновременно множество реакций, различающихся размером участвующих в них молекул (величиной n — степенью полимеризации). Однако все эти реакции совершенно одинаковы с позиций химической кинетики. Поэтому при одинаковой реакционной способности всех реагентов поликонденсационной системы (т.е. при соблюдении принципа Флори) реакции между каждым реагентом неразличимы, в ходе поликонденсации отсутствует какое-либо преимущественное направление процесса и можно говорить о *вероятностном характере поликонденсации*.

Кроме одинаковой реакционной способности реагентов статистический (вероятностный) характер поликонденсации обусловлен кинетической независимостью протекающих в системе превращений: каждая реакция в системе протекает так, как если бы другие реакции в ней отсутствовали.

Увеличение длины цепей при поликонденсации на стадии роста происходит за счет уменьшения числа реакционных центров и, соответственно, уменьшения числа молекул в системе (рис. 4.2).



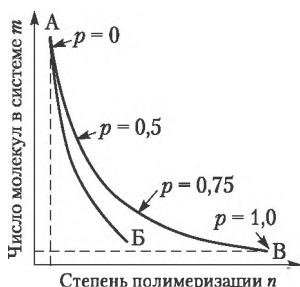


Рис. 4.2. Взаимосвязь между числом молекул в системе m и степенью их полимеризации n :

AB — поликонденсация удвоением; AB — поликонденсация в реальных системах

Следовательно, число молекул в поликонденсационной системе определяется глубиной процесса (степенью превращения, степенью завершенности). Различают глубину превращения по реакционным центрам p и глубину процесса по мономеру p_M (конверсию).

Величина p — доля прореагировавших реакционных центров

$$p = \frac{N_0 - N_t}{N_0}, \quad (4.21)$$

где N_0 и N_t — исходное и текущее число реакционных центров.

Для бифункциональных мономеров типа а-Ь $N_0 = m_0$, где m_0 — исходное число молекул мономера. Перепишем уравнение (4.21) в виде

$$N_t = N_0(1 - p). \quad (4.22)$$

Величина p_M выражается долей вступившего в реакцию мономера:

$$p_M = \frac{m_0 - m_t}{m_0}. \quad (4.23)$$

Одному и тому же значению p могут соответствовать разные величины p_M . Так, 50%-ной степени завершенности процесса по функциональным группам ($p = 0,5$) соответствует различная глубина превращения по мономеру (рис. 4.3): в случае попарного взаимодействия четырех молекул мономера при поликонденсации удвоением (дубликацией) $p_M = 1$, а при образовании тримера и мономера $p_M = 0,75$.

В реальных системах существует различное соотношение между p и p_M (рис. 4.4). При поликонденсации удвоением мономер исчерпывается уже при $p = 0,5$. Цепному процессу полимерообразования соответствует прямая 3 на рис. 4.4: для этого случая $p = p_M$.

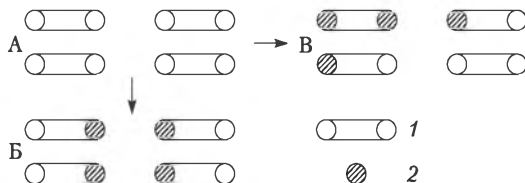


Рис. 4.3. Условный пример различия между глубиной превращения реакционных центров p и глубиной превращения по мономеру p_M :

А: $p = 0$ (исходные мономеры); Б: $p = 0,5$, $p_M = 1,0$; В: $p = 0,5$, $p_M = 0,75$
(1 — молекулы исходного мономера; 2 — прореагировавшие реакционные центры)

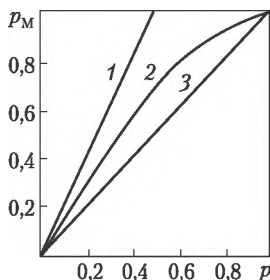


Рис. 4.4. Взаимосвязь между глубиной превращения по мономеру p_M и глубиной превращения по функциональным группам p для процессов:

1 — поликонденсация удвоением; 2 — статистическая поликонденсация;

Кривая 2 отвечает вероятностному процессу поликонденсации. Для вывода уравнения, связывающего молекулярную массу (степень полимеризации) с глубиной превращения, пользуются упрощенной моделью поликонденсации — процессом дубликации (табл. 4.5).

Таблица 4.5

Поликонденсация удвоением (дубликацией)

Номер этапа	Состав реакционной системы*	Число молекул		Общее число концевых групп	Глубина превращения		$(1 - p)$	n
		всего	полимера		p_M	p		
1	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○	8	0	16	0	0	1,0	1
2	○—○ ○—○ ○—○	4	4	8	1,0	0,5	0,5	2
3	○—○—○ ○—○—○	2	2	4	1,0	0,75	0,25	4
4	○—○—○—○—○—○	1	1	2	1,0	0,875	0,125	8

* Кругок обозначает молекулу бифункционального мономера, линия между кругками — образовавшуюся межзвенную связь.

Для любого ступенчатого процесса образования линейного полимера справедливо соотношение

$$n = \frac{\text{Общее число исходных молекул мономера } (m_0)}{\text{Общее число образовавшихся макромолекул } (a)}.$$

Число образовавшихся линейных макромолекул (рассматриваем поликонденсацию бифункционального мономера) равно числу концевых групп, деленному на два (см. табл. 4.5): $a = N_t/2$. Заменяя в последнем выражении N_t на его значение из выражения (4.22), получим

$$a = \frac{N_0(1-p)}{2},$$

а для степени полимеризации n

$$n = \frac{m_0}{a} = \frac{2m_0}{N_0(1-p)}.$$

Но поскольку для бифункционального мономера $N_0 = 2m_0$, то окончательно имеем для среднечисловой степени полимеризации

$$\bar{n} = \frac{1}{1-p}. \quad (4.24)$$

Это уравнение впервые было получено У. Карозерсом и носит его имя. Уравнение (4.24) часто представляют в виде

$$\frac{1}{\bar{n}} = 1-p, \quad (4.25)$$

который непосредственно следует и из двух последних графов табл. 4.5. В координатах « $1/\bar{n}$ — степень превращения» уравнение (4.25) выражается прямой линией (рис. 4.5, прямая 2), в то время как графическое изображение зависимости (4.24) ясно показывает такую характерную особенность поликонденсации, как резкое нарастание молекулярной массы на завершающих этапах процесса (рис. 4.5, кривая 1). Уравнения (4.24) и (4.25), несмотря на положенные в их основу допущения о дубликационном характере процесса, являются общими для всех процессов поликонденсации независимо от их механизма (ионные, радикальные и др.).

При нарушении принципа равной реакционной способности функциональных групп соотношения (4.24) и (4.25) принимают вид

$$\bar{n} = \frac{1}{1-\lambda p} \quad \text{и} \quad \frac{1}{\bar{n}} = 1-\lambda p, \quad (4.26)$$

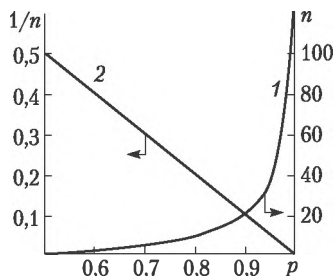


Рис. 4.5. Зависимость степени поликонденсации (1) и обратной степени поликонденсации (2) от глубины превращения

где λ — коэффициент, учитывающий изменение активности функциональных групп по ходу процесса; увеличению активности олигомеров по сравнению с мономером соответствует $\lambda > 1$, уменьшению — $\lambda < 1$.

Последнее выражение может хорошо соответствовать реальным процессам, однако более точным является уравнение

$$\frac{1}{\bar{n}} = 1 - \lambda p + C, \quad (4.27)$$

где C — константа.

Уравнения (4.24)–(4.27) применимы для поликонденсации, не осложненной диффузионными факторами. При их наличии зависимости между степенью поликонденсации и глубиной превращения будут иными.

Кинетика поликонденсации. Протекание поликонденсации во времени может быть выражено изменением количества или концентраций реагентов — функциональных групп или мономеров, а также изменением во времени степени полимеризации образующихся макромолекул. Если реакционная способность всех реагентов (мономеров и олигомеров) одинакова, то поликонденсацию можно рассматривать как одну химическую реакцию. Наиболее простым случаем является поликонденсация мономеров типа а–а, например:



Для этой бимолекулярной реакции, если пренебречь ее обратимостью на начальной стадии процесса, скорость расходования функциональных групп описывается простым кинетическим уравнением для реакции второго порядка:

$$-\frac{d[a]}{dt} = k[a]^2, \quad (4.28)$$

где $[a]$ — концентрация функциональных групп в мономере и олигомерах.

Для мономеров типа $a-b$ выражение для скорости поликонденсации имеет тот же вид, поскольку концентрации функциональных групп каждого типа для таких мономеров одинаковы:

$$-\frac{d[a]}{dt} = -\frac{d[b]}{dt} = k[a][b] = k[a]^2 = k[b]^2.$$

Естественно, что уравнение (4.28) пригодно и для описания гетерополиконденсации равномолярных количеств мономеров $a-a$ и $b-b$, так как уже на начальных стадиях образуются олигомеры $a-b$, аналогичные мономерам $a-b$.

После интегрирования уравнения (4.28) в форме $d[a]/a^2 = kdt$ и замены текущей концентрации функциональных групп на начальную $[a_t = a_0(1 - p)]$ получим

$$\frac{1}{a_0(1 - p)} = kt. \quad (4.29)$$

Выразив с помощью уравнения (4.24) p через n при $p \rightarrow 1$, перепишем уравнение (4.29) в виде

$$\bar{n} = a_0 kt, \quad (4.30)$$

показывающем, что средняя степень полимеризации образующегося при линейной поликонденсации полимера увеличивается во времени с постоянной скоростью. Справедливость зависимости (4.30) подтверждена экспериментально, например при поликонденсации адипиновой кислоты и этиленгликоля (рис. 4.6).

Уравнения (4.28) и (4.29) выведены для катализируемой реакции поликонденсации, при этом концентрация катализатора как величина постоянная входит в константу скорости k . Для самокатализируемой реакции (катализатором является один из мономеров)

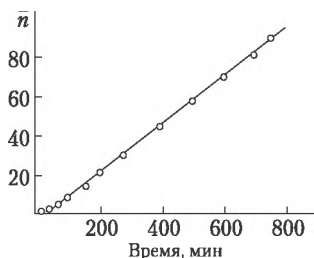


Рис. 4.6. Изменение средней степени полимеризации полимера, образующегося при взаимодействии равномолярных количеств этиленгликоля и адипиновой кислоты при 109°C в присутствии катализатора — n -толуолсульфокислоты

ров, например дикарбоновая кислота) уравнение расхода мономеров примет вид

$$-\frac{d[a]}{dt} = k[a]^3$$

или, в интегральной форме,

$$\frac{1}{a_0^2(1-p)^2} = kt. \quad (4.31)$$

Молекулярно-массовое распределение в линейной поликонденсации. В отличие от гипотетического варианта поликонденсации удвоением (см. табл. 4.5) в реальных системах в связи с вероятностным характером процесса всегда образуется набор цепных молекул различной длины. Вывод аналитических соотношений, связывающих ММР в процессах линейной поликонденсации с глубиной превращения, был проведен П. Флори и базируется на следующих предпосылках. Вероятность существования полимерной цепи с $(n-1)$ структурными звеньями эквивалента вероятности существования молекулы с $(n-1)$ прореагировавшими и одной непрореагировавшей функциональной группой. А вероятность реакции функциональной группы за время t есть не что иное, как степень завершенности процесса p . Вероятность того, что $(n-1)$ групп прореагировали, есть произведение $(n-1)$ вероятностей, или p^{n-1} . Вероятность того, что функциональная группа не прореагирует, составляет $(1-p)$; следовательно, вероятность существования данной макромолекулы с n структурными звеньями равна

$$\bar{N}_n = (1-p)p^{n-1}. \quad (4.32)$$

Так как \bar{N}_n соответствует молярной или численной доле n -меров (молекул с n структурными звеньями), то $\bar{N}_n = N_n/N$, где N_n — число n -меров; N — общее число полимерных молекул, и уравнение (4.32) можно переписать следующим образом:

$$\bar{N}_n = Np^{n-1}(1-p). \quad (4.33)$$

Общее число структурных единиц в системе равно N_0 , и из уравнения (4.21) определим N :

$$N = N_0(1-p).$$

С учетом последнего выражения уравнение (4.33) примет окончательный вид

$$\bar{N}_n = N_0(1-p)^2p^{n-1}. \quad (4.34)$$

Если пренебречь концевыми группами, то массовую долю n -меров (долю по массе молекул, содержащих n структурных еди-

ниц) можно выразить как $w_n = nN_n/N_0$ и уравнение (4.34) переписать в следующем виде:

$$w_n = n(1-p)^2 p^{n-1}. \quad (4.35)$$

Уравнения (4.34) и (4.35) показывают числовое и массовое распределение по молекулярным массам в линейной поликонденсации при степени завершенности процесса p . Кривые этих функций распределения приведены на рис. 4.7; можно отметить, что на любой стадии процесса число мономерных молекул значительно превышает число любых других молекул. В то же время массовая доля молекул с низкой молекулярной массой мала и непрерывно уменьшается по мере повышения степени завершенности поликонденсации.

Зная функции распределения, можно найти среднечисловые и среднемассовые степени полимеризации \bar{n}_n и \bar{n}_w . Так,

$$\bar{n}_n = \frac{\sum n N_n}{\sum N_n} = \sum n \bar{N}_n, \quad (4.36)$$

где суммирование проводится по всем значениям n . Решая совместно уравнения (4.34) и (4.36), получаем

$$\bar{n}_n = \sum n p^{n-1} (1-p)$$

и после суммирования имеем

$$\bar{n} = \frac{1}{1-p},$$

т.е. то же, что было получено выше (см. уравнение (4.24)).

Среднемассовую степень полимеризации \bar{n}_w определяют из уравнения

$$\bar{n}_w = \sum n w_n,$$

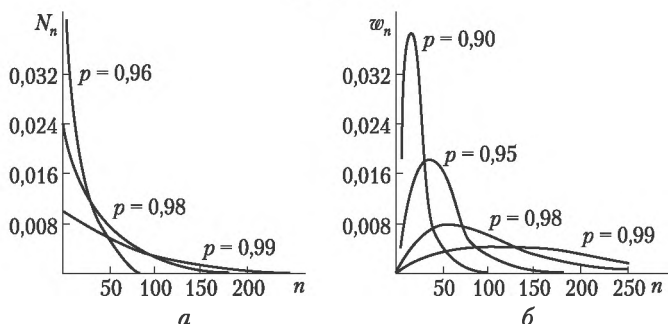


Рис. 4.7. Числовое (а) и массовое (б) распределения полимеров по степени полимеризации n для различных степеней завершенности процесса

подставляя в которое выражение (4.35), приходим к равенству

$$\bar{n}_w = \sum n^2 p^{n-1} (1-p)^2,$$

а после соответствующих преобразований

$$\bar{n}_w = \frac{1+p}{1-p}. \quad (4.37)$$

Ширина молекулярно-массового распределения, определяемая отношением \bar{n}_w/\bar{n}_n , с учетом уравнений (4.24) и (4.37) будет равна

$$\frac{\bar{n}_w}{\bar{n}_n} = 1 + p. \quad (4.38)$$

Так как с увеличением степени завершенности поликонденсации $p \rightarrow 1$, то в пределе коэффициент полидисперсности \bar{n}_w/\bar{n}_n (или M_w/M_n) стремится к двум, т.е. к наиболее вероятному распределению (распределению Флори).

Поликонденсация при избытке функциональных групп одного типа. Для получения полимера с максимальной молекулярной массой необходимо проводить поликонденсацию при строго эквивалентном соотношении функциональных групп мономеров. Наиболее просто это достигается при поликонденсации мономеров типа а-б (например, окси- или аминокарбоновых кислот), в которых эквивалентное соотношение реагирующих групп задается строением мономера. Однако и в этом случае при наличии примесей монофункциональных соединений возможно нарушение баланса функциональных групп, что будет приводить к изменению (уменьшению) длины образующихся цепных молекул. Поэтому важно знать количественные зависимости между избытком функциональных групп одного сорта и молекулярной массой образующегося полимера.

Рассмотрим поликонденсацию мономера а-а с избытком мономера б-б. Число функциональных групп будет равно соответственно N_a и N_b , причем их число вдвое превышает число молекул в системе, а стехиометрический разбаланс выражается как

$$r = \frac{N_a}{N_b} \quad (\text{при } r \leq 1).$$

Суммарное число молекул в системе равно

$$\frac{N_a + N_b}{2} \quad \text{или} \quad \frac{N_a(1 + 1/r)}{2}.$$

Если за данный промежуток времени доля прореагировавших групп а составила p , то доля прореагировавших групп б составит



rp . Естественно, что доли непрореагировавших групп а и б будут равны $(1 - p)$ и $(1 - rp)$. Общее число концевых групп равно сумме непрореагировавших групп а и б, а суммарное число макромолекул равно половине общего количества концевых групп:

$$\frac{N_a(1 - p) + N_b(1 - rp)}{2}.$$

Так как среднечисловая степень полимеризации \bar{n}_n равна общему числу молекул а-а и б-б в системе, деленному на число молекул полимера, то имеем

$$\bar{n}_n = \frac{N_a(1 + 1/r)/2}{[N_a(1 - rp) + N_b(1 - rp)]/2} = \frac{1 + r}{1 + r - 2rp}. \quad (4.39)$$

Это уравнение показывает, как изменяется \bar{n}_n в зависимости от стехиометрического разбаланса r и степени завершенности реакции p . При $r = 1$ уравнение (4.39) переходит в уравнение Карозерса (4.24), а в случае $p \rightarrow 1$ имеем

$$\bar{n}_n = \frac{1 + r}{1 - r}. \quad (4.40)$$

Справедливость выражения (4.40) многократно подтверждена экспериментально для процессов, протекающих как с выделением низкомолекулярного продукта (рис. 4.8), так и без его выделения (рис. 4.9). Как можно заключить из рассмотрения приведенных рисунков, максимальный размер макромолекул достигается при равномолярном соотношении исходных сомономеров а-а и б-б. Однако известны случаи, когда максимум молекулярной массы смещен в сторону некоторого избытка одного из сомономеров (рис. 4.10); это наблюдается в тех случаях, когда один из типов

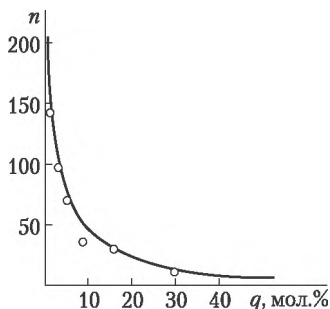


Рис. 4.8. Зависимость степени полимеризации продукта поликонденсации адипиновой кислоты и гексаметилендиамина от избытка кислоты q (кривая рассчитана по уравнению (4.40), точки — экспериментальные значения)

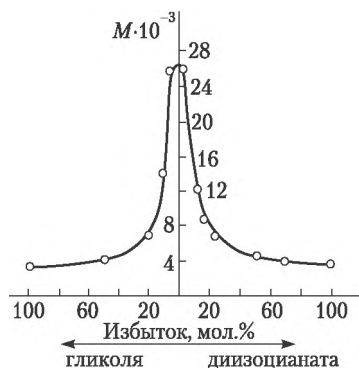


Рис. 4.9. Зависимость молекулярной массы полиуретана от соотношения гексаметилендиизоцианата и тетраметилгликоля:

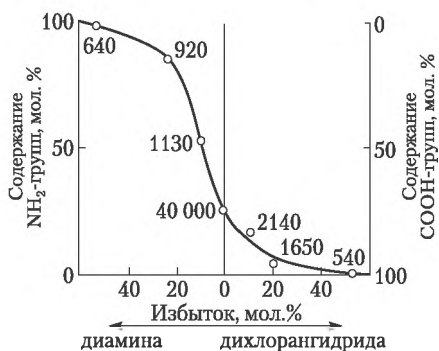
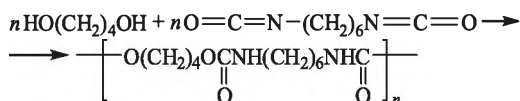
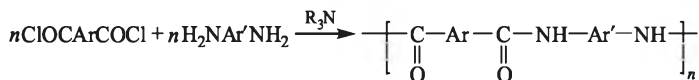


Рис. 4.10. Зависимость содержания концевых групп от исходного соотношения мономеров при синтезе ароматических полиамидов в растворе в присутствии акцептора HCl (цифры у точек — молекулярная масса полимера):

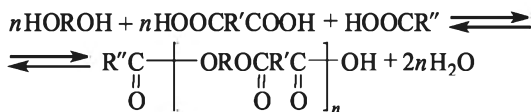


функциональных групп участвует в побочных превращениях, что изменяет баланс реакционных центров и делает необходимым его восстановление введением избытка этих групп.

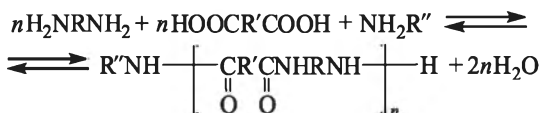
Выражение (4.40) справедливо и для гетерополиконденсации мономера а-б или сомономеров а-а и б-б в присутствии монофункционального соединения, например для поликонденсации



диолов и дикарбоновых кислот в присутствии монокрбоновой кислоты



или для конденсации дикарбоновой кислоты с диамином в присутствии моноамина



Стехиометрический разбаланс определяют (в общем виде) по формуле

$$r = \frac{N_a}{N_b + N_{b'}}, \quad (4.41)$$

где N_b — число молекул моnofункционального соединения в системе. Для поликонденсации мономера а–b в присутствии моnofункционального соединения b величину r находят из выражения

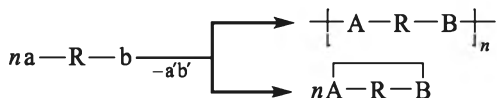
$$r = \frac{N_{ab}}{N_{ab} + 2N_{b'}}, \quad (4.42)$$

где $N_{ab} = N_a = N_b$ равно числу молекул мономера а–b.

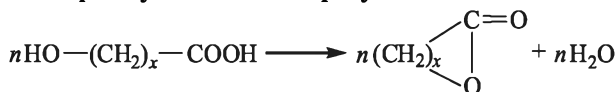
4.2.3. Побочные реакции на стадии образования макромолекул

Наряду с основными реакциями функциональных групп мономеров и олигомеров, приводящими к увеличению длины цепей, в реакционной поликонденсационной системе возможны и другие превращения функциональных групп. К их числу относятся реакции циклизации и обменные реакции.

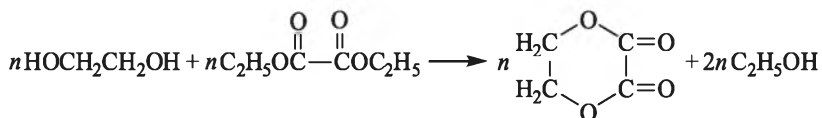
Реакции циклизации. При взаимодействии функциональных групп, принадлежащих одной и той же молекуле мономера или олигомера, продуктом реакции окажется циклическое соединение



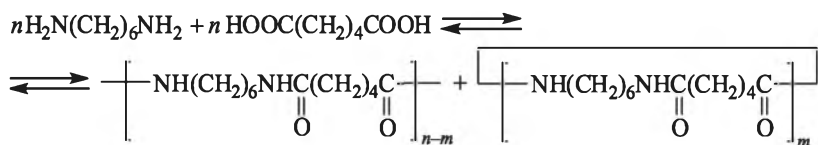
Так, при поликонденсации оксикислот формулы $\text{HO}(\text{CH}_2)_x\text{COOH}$ с $x = 3$ или 4 преимущественно образуются циклические лактоны:



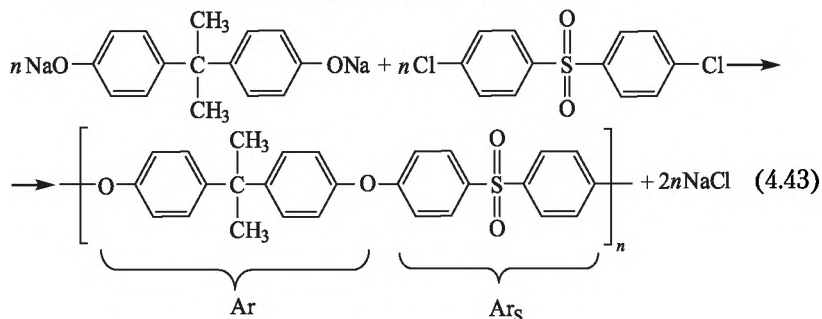
Мономеры типа а-а и б-б — этиленгликоль и диэтилоксалат — также взаимодействуют с образованием циклического продукта:



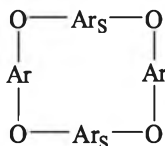
В процессе поликонденсации гексаметилендиамина и адипиновой кислоты наряду с линейным полимером образуется некоторое количество макроциклов с $m = 20 \div 30$:



При синтезе полисульфонов по схеме



из полимерной смеси удалось выделить и охарактеризовать циклический димер:



Возможность или невозможность образования циклов при поликонденсации определяется совокупностью термодинамических и кинетических факторов, основными среди которых являются:

1) угловое напряжение образующегося цикла при наличии в нем напряженных углов между связями;

2) напряжение внутреннего заполнения (*транс-аннулярное* напряжение); оно возникает из-за взаимодействия замещающих атомов или радикалов, расположенных внутри цикла и на его противоположных сторонах;



3) стерические препятствия из-за взаимодействия боковых заместителей цикла.

Совместное действие этих факторов на примере циклов, состоящих из метиленовых групп, иллюстрирует рис. 4.11. На участке АВ способность к циклизации возрастает из-за уменьшения углового напряжения, на участке БВ она уменьшается из-за действия внутреннего заполнения и, наконец, на участке ВГ снова увеличивается из-за постепенного исчезновения пространственных затруднений.

Для углеродных циклов с другими, нежели атомы Н, заместителями и для гетероциклов зависимость легкости их образования от числа атомов в цикле будет аналогична приведенной на рис. 4.11, но характерные точки этой зависимости будут отвечать циклам иного размера.

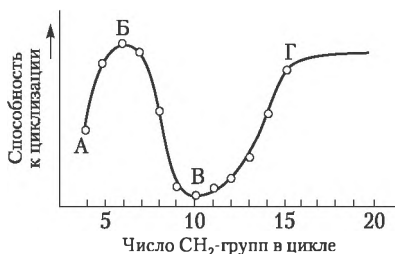


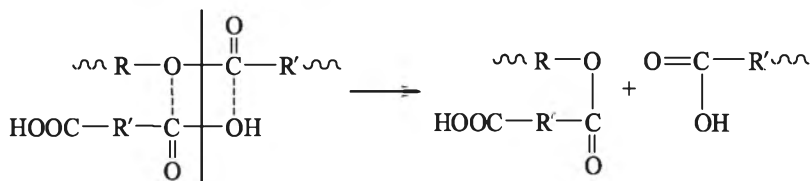
Рис. 4.11. Зависимость способности к циклизации от числа CH_2 -групп в образующемся цикле

Из кинетических факторов, влияющих на циклизацию при поликонденсации, следует отметить прежде всего концентрацию и температуру. С повышением концентрации мономеров в системе преобладают межмолекулярные контакты и уменьшается вероятность циклизации. Наоборот, с увеличением разбавления межмолекулярные контакты уменьшаются и возрастает доля внутримолекулярных реакций циклизации.

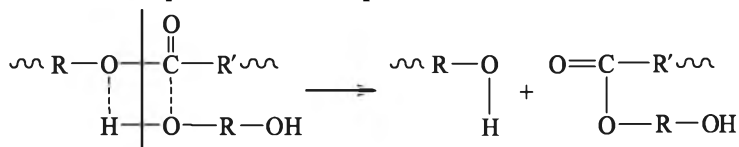
Так как энергия активации реакции циклизации, как правило, выше, чем энергия активации собственно поликонденсации, то повышение температуры при прочих равных условиях будет способствовать увеличению доли процессов циклизации.

Обменные реакции на стадии образования макромолекул. В ходе обратимой поликонденсации не только происходит взаимодействие функциональных групп друг с другом, но и протекают реакции этих групп с уже образовавшимися межзвенными связями олигомерных или полимерных молекул. На начальных стадиях поликонденсации, когда содержание мономеров в реакционной смеси еще значительно, возможны следующие превращения. На синтезе полиэфиров из дикарбоновых кислот и глико-

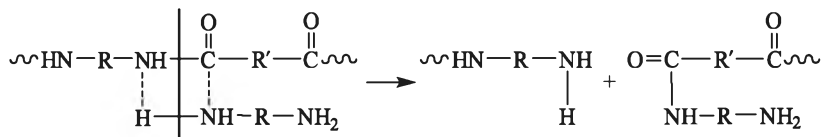
лей вследствие взаимодействия карбоксильной группы дикарбоновой кислоты со сложноэфирной связью (реакция ацидолиза) цепи разрываются и образуются два более коротких фрагмента:



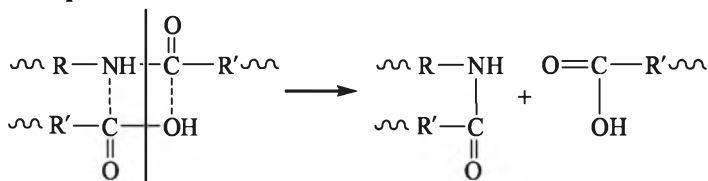
Аналогичная реакция может произойти и под действием гликоля:



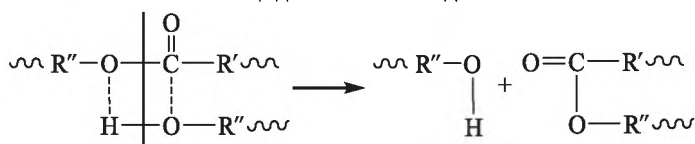
При образовании полиамидов наряду с ацидолизом образующихся цепей по амидным связям возможно их расщепление под действием аминогрупп мономера (аминолиз):



В случае обменных реакций с участием функциональных групп мономеров происходит уменьшение молекулярной массы образующихся полимеров. По мере истощения мономеров в обменные реакции ацидолиза, алкоголиза или аминоллиза вступают концевые функциональные группы образующихся олигомеров и полимеров:

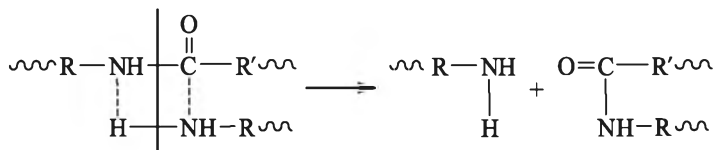


ацидолиз полиамида



алкоголиз полиэфира

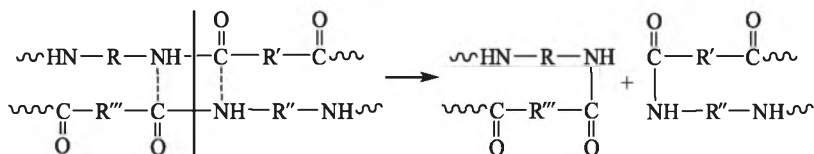




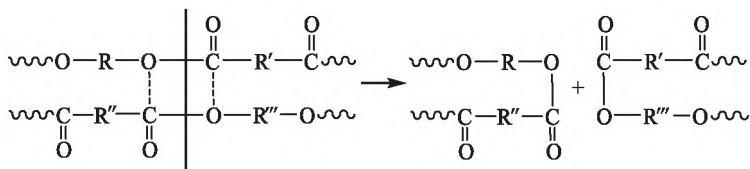
аминолиз полиамида

Характерной особенностью обменных реакций с участием концевых групп олигомеров и полимеров является то, что число цепей от такого взаимодействия не меняется: из двух образуется две, но меняется ММР. Вероятность участия в указанных обменных превращениях более длинных цепей выше (у них большее число межзвенных связей — сложноэфирных, амидных). Поэтому протекание в полимерах реакций ацидолиза, аминолиза и алкоголиза способствует выравниванию длин цепей и приближению ММР к наиболее вероятному ($M_w/M_n = 2$).

Макромолекулы могут реагировать друг с другом и без участия концевых функциональных групп непосредственно за счет взаимодействия межзвенных связей (реакции межцепного обмена). Например, при взаимодействии макромолекул полиамидов происходит переамидирование:



а при реакции макромолекул сложного полиэфира — перэтерификация:



При использовании двух различных по природе полиэфиров или полиамидов на начальной стадии реакции межцепного обмена возможно образование блок-сополимеров; при большей длительности этой реакции могут быть получены статистические сополимеры. В случае гомополимеров реакции межцепного обмена также способствуют выравниванию ММР и его приближению к наиболее вероятному.

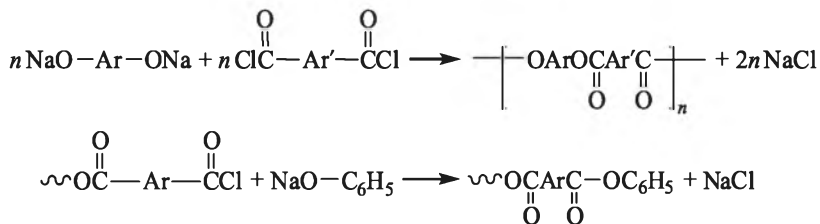


4.2.4. Стадия прекращения роста макромолекул в ступенчатых процессах

Непременной стадией многих поликонденсационных процессов является прекращение образования макромолекул, вследствие протекания двух основных процессов:

- химическая дезактивация концевых функциональных групп (образующаяся при этом макромолекула «мертва», т.е. не способна к дальнейшему наращиванию своей длины);
- превращения, приводящие к образованию макромолекул, не способных к дальнейшему наращиванию своей длины, но сохраняющих активность концевых функциональных групп (при изменении условий такие макромолекулы способны вновь наращивать цепь).

Дезактивация реакционных центров чаще всего заключается во взаимодействии концевых функциональных групп олигомера или полимера с монофункциональным соединением, например:



Концевая бензоатная группа не способна к дальнейшему наращиванию цепи, и удлинение с этого конца прекращается. Если долю вступивших в реакцию с монофункциональным соединением функциональных групп обозначить через p' , то при полном расходовании этих групп (глубина превращения $p = 1$) их доля, израсходованная на формирование цепных молекул, будет равна $(1 - p')$. Подставив это выражение вместо p в уравнение Карозерса (4.24), получим

$$\bar{n} = \frac{1}{1 - (1 - p')}$$

или, переходя к обозначению среднечисловой степени полимеризации,

$$\bar{n}_n = \frac{1}{p'}. \quad (4.44)$$

Таким образом, степень полимеризации образующегося полимера обратно пропорциональна количеству монофункционального соединения, вступившего в реакцию. Уравнение (4.44) справедливо при полной конверсии функциональных групп ($p = 1$).

Если же $p < 1$, то зависимость \bar{n}_n от количества монофункционального соединения выражается соотношением

$$\bar{n}_n = \frac{1}{1 - p - p'}$$

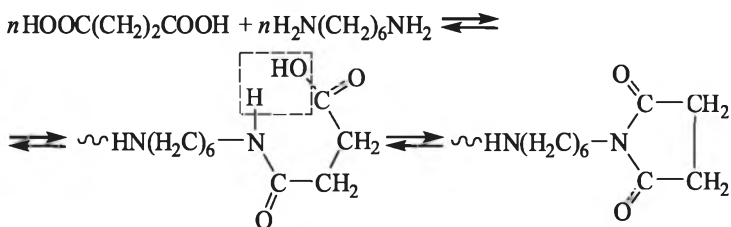
Если при поликонденсации протекает несколько параллельных реакций дезактивации и их доля в общей завершенности процесса составляет p'_1, p'_2, p'_3 , то суммарная относительная доля этих реакций выразится как $p' = p'_1 + p'_2 + p'_3$.

При полном расходе функциональных групп

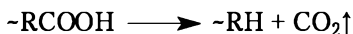
$$\bar{n}_n = \frac{1}{p'_1 + p'_2 + p'_3} \quad \text{или} \quad \frac{1}{\bar{n}_n} = p'_1 + p'_2 + p'_3. \quad (4.45)$$

Уравнения (4.45) являются универсальными и применимы для большого числа реакций прекращения роста цепи.

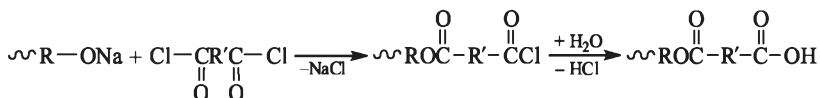
Дезактивация концевых функциональных групп может происходить не только при реакции с монофункциональным соединением, но и вследствие циклизации с участием концевой группы или какого-либо побочного ее превращения. Так, при поликонденсации гексаметилендиамина и янтарной кислоты в расплаве образование макромолекулы прекращается из-за внутримолекулярной циклизации:



Для процессов поликонденсации с участием дикарбоновых кислот характерно, особенно при повышенных температурах, протекание реакций декарбоксилирования:



При взаимодействии дифенолятов двухатомных фенолов с дихлорангидридами дикарбоновых кислот могут протекать побочные реакции гидролиза хлорангидридных групп с образованием неактивных в данных условиях карбоксильных групп, что также ведет к прекращению процессов роста цепи:



Прекращение образования макромолекул при сохранении активных концевых функциональных групп обусловлено различными причинами; основными являются следующие.

1. Достижение термодинамического равновесия (для обратимых реакций), когда в системе устанавливается концентрация реагирующих групп, соответствующих константе поликонденсационного равновесия. Изменяя внешние условия — температуру, давление, — можно изменить константу равновесия и тем самым концентрацию концевых групп и молекулярную массу образующегося полимера.

2. Наличие в системе однотипных, не способных к взаимодействию функциональных групп, появившихся из-за неэквивалентности исходных мономеров (например, при поликонденсации мономеров $a-a$ и $b-b$ первый был взят в избытке и конечный полимер содержит только группы $a-$). Введение в такую систему дополнительного количества мономера с другими функциональными группами приведет к дальнейшему повышению молекулярной массы полимера.

3. Понижение активности функциональных групп за счет исчерпания катализатора, понижения температуры. При введении новой порции катализатора или повышении температуры поликонденсация возобновляется.

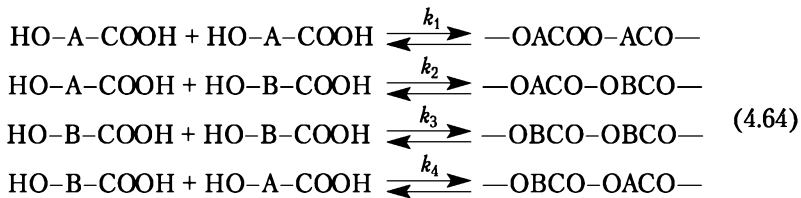
4. Воздействие физических факторов, делающих функциональные группы неподвижными или недоступными, — повышение вязкости, выпадение полимера в виде плотного непроницаемого осадка, образование пространственной сетки.

4.2.5. Совместная поликонденсация

Совместная поликонденсация (*сополиконденсация*) — разновидность поликонденсации, при которой в образовании макромолекул участвует несколько мономеров (сомономеров). Образующийся при сополиконденсации полимер состоит из различных мономерных остатков и является поэтому сополимером. Естественно, что кроме молекулярной массы и характера молекулярно-массового распределения цепи такого сополимера должны характеризоваться и распределением составных повторяющихся звеньев вдоль цепи.

Состав поликонденсационного сополимера, как и в случае цепных процессов, определяется скоростью вступления сомономеров в полимерную цепь. Рассмотрим сополиконденсацию на примере двух оксикислот $HOACOOH$ и $HOBCOOH$ с различной реакционной способностью окси- и карбоксильных групп. При образовании сополимера протекают четыре реакции:





Мономерные остатки А войдут в цепь за счет первой, второй и четвертой реакций, а остатки В — за счет второй, третьей и четвертой реакций. Число мономерных звеньев А', вступивших в полимерную цепь, равно уменьшению количества мономера А в реакционной смеси:

$$A' = -\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]^2 + k_2[A][B] + k_4[A][B],$$

где [А] и [В] — концентрации соответствующих мономеров в реакционной смеси.

Аналогичное выражение можно записать и для мономерных остатков В. При делении этих выражений получают уравнение, связывающее состав сополимера с составом мономеров в исходной смеси:

$$-\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{A'}{B'} = \frac{[A](k_1[A] + k_2[B] + k_4[B])}{[B](k_2[A] + k_3[B] + k_4[A])}. \quad (4.47)$$

Уравнение (4.47) является дифференциальным, так как определяет соотношение мономеров, вступивших в цепь в данный, сравнительно малый промежуток времени.

В рассматриваемом примере, как и в общем случае, при одинаковом содержании мономерных звеньев А и В возможны различные варианты их соединения в цепи:

—А—В—А—В—А—В—А—В— — регулярно чередующийся сополимер;

—А—А—А—А—В—В—В—В— — блок-сополимер;

—А—В—В—А—А—А—В—А— — статистический сополимер.

Одним из способов оценки строения цепи является характер соединения двух звеньев. В этом способе наименьшим элементом, который характеризует строение макромолекулы, является диада — двухзвенный фрагмент полимерной цепи. В рассматриваемом случае такими диадами являются ~А—А~, ~В—В~ и ~А—В~, т.е. две гомодиады (~А—А~ и ~В—В~) и одна гетеродиада (~А—В~).

Строение цепей сополимера характеризуется относительной долей диад каждого вида; это осуществляют с помощью коэффициента микрогетерогенности B_m :



$$B_M = \frac{P_{AB}}{P_{AB} + P_{AA}} + \frac{P_{AB}}{P_{AB} + P_{BB}}, \quad (4.48)$$

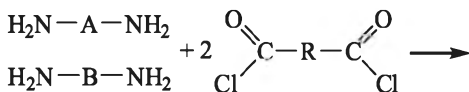
где P_{AA} , P_{BB} и P_{AB} — доли диад указанного состава.

Для гомополимера $P_{AB} = 0$ и, следовательно, $B_M = 0$. Для регулярно чередующегося сополимера $P_{AA} = P_{BB} = 0$ и $B_M = 2$. Статистическому сополимеру отвечает значение $B_M = 1$. Когда преобладает чередование звеньев, $B_M > 1$, а при преимущественно блочном строении $B_M < 1$.

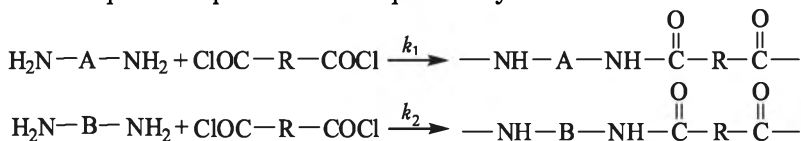
Наиболее типичными случаями сополиконденсации является взаимодействие двух мономеров, из которых каждый в отдельности не способен образовать полимер (гетерополиконденсация мономеров а-а и б-б), а также интер-би-сополиконденсация (реакция двух мономеров а-а и одного б-б при эквивалентном соотношении реагирующих функциональных групп).

Поликонденсация мономеров а-а и б-б, примеры которой приведены выше, является простейшим случаем сополиконденсации, для которого в схеме (4.46) $k_1 = 0$, $k_3 = 0$ и $k_2 = k_4$. Поэтому в уравнении (4.47) имеем $A'/B' = 1$, или $A' = B'$. Это означает, что образующийся сополимер состоит из эквимольных количеств звеньев А и В со строгим их чередованием —А—В—, так как образование гомодиад —А—А— и —В—В— здесь невозможно ($k_1 = 0$ и $k_3 = 0$).

Интер-би-сополиконденсация является еще одним простым и важным методом получения сополимеров в ступенчатых процессах; это поликонденсация двух однотипных мономеров для гетерополиконденсации (сомономеры типа а-а) с третьим (интер-мономером типа б-б), например:



Этот тип сополиконденсации характеризуется двумя константами скорости образования макромолекул



а состав сополимера выражается соотношением

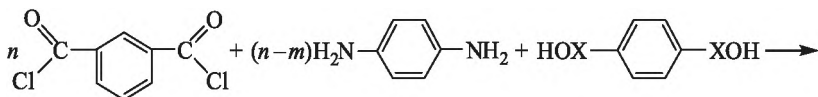
$$\frac{A'}{B'} = -\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{k_1[A][R]}{k_2[B][R]} = \frac{k_1[A]}{k_2[B]}.$$

Обозначив $k_1/k_2 = r$ и заменив текущие концентрации $[A]$ и $[B]$ на $[A] = [A]_0[A']$ и $[B] = [B]_0[B']$, где $[A]_0$ и $[B]_0$ — исходные кон-

центрации мономеров А и В; $[A']$, $[B']$ — концентрации мономерных звеньев А и В, вступивших в полимерную цепь, после интегрирования получим

$$\frac{[A]_0 - [A']}{[A]_0} = \left[-\frac{[A]_0 - [B']}{[B]_0} \right]^r. \quad (4.49)$$

На рис. 4.12 представлены результаты сополиконденсации дихлорангидрида изофталевой кислоты со смесью *n*-фенилендиамина и диолов, в качестве которых использованы малоактивный гидрохинон и его активное *бис*-(β-гидроксиэтильное) производное:



где X — просто связь (гидрохинон) или группа $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ (*бис*-β-гидроксиэтилгидрохинон).

При замене части *n*-фенилендиамина на относительно активный сомономер (*бис*-β-гидроксиэтилгидрохинон) кривая состава сополимера мало отличается от кривой состава сополимера, полученного без использования сомономера В (см. рис. 4.12, кривая 2). В случае малоактивного сомономера В (гидрохинон) сополимер оказывается обедненным звеньями этого сомономера, при этом существенно понижается и молекулярная масса сополимера.

Строение цепей сополимеров, образующихся при интер-би-сополиконденсации, характеризуют по относительному содержанию триад $\sim\text{ARAR}\sim$, $\sim\text{ARBR}\sim$ и $\sim\text{BRBR}\sim$, которые по сути идентичны диадам.



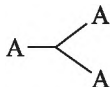
Рис. 4.12. Зависимость содержания в сополимере звеньев сомономера В от его содержания в исходной смеси при сополиконденсации дихлорангидрида изофталевой кислоты со смесью двух мономеров А и В:

А — *m*-фенилендиамин; В — *n*-фенилендиамин (1); *бис*-(β-гидрокси)гидрохинон (активный сомономер) (2); гидрохинон (малоактивный сомономер) (3)

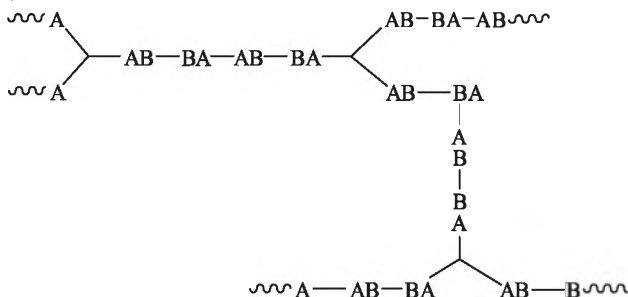
4.2.6. Трехмерная поликонденсация

Поликонденсацию мономеров, из которых хотя бы один имеет функциональность три и более, называют *трехмерной*. При трехмерной поликонденсации образуются полимеры пространственного сетчатого строения, имеющие большое практическое значение.

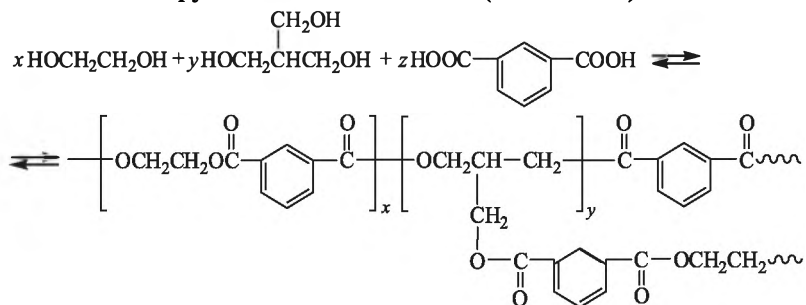
Ниже приведено схематическое изображение трехмерного полимера, образующегося при совместной поликонденсации трехфункционального мономера



и дифункциональных мономеров А–А и В–В (реакция возможна только между звеньями А и В; соотношение последних эквивалентное):



Полимеры такого типа образуются при поликонденсации изофталевой кислоты, этиленгликоля и триметилолметана, причем расстояние между узлами сетки будет возрастать с увеличением доли бифункционального диола (значения x):

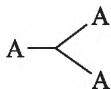


Средняя функциональность исходной реакционной смеси по ОН-содержащим мономерам $f_{\text{ср}}^{\text{OH}}$ равна

$$f_{\text{ср}}^{\text{OH}} = \frac{2x + 3y}{x + y}.$$

При равномолярном соотношении этиленгликоля и триметилолметана $f_{\text{эф}}^{\text{ОН}} = 2 \cdot 0,5 + 3 \cdot 0,5 = 2,5$. Следовательно, для эквивалентного соотношения реагирующих функциональных групп необходимо для смеси по 0,5 моль указанных полиолов использовать $2,5/f_{\text{соон}} = 2,5 : 2 = 1,25$ моль дикарбоновой кислоты.

При поликонденсации эквивалентных количеств мономеров



и В–В расстояние между узлами сетки окажется более коротким, равным фрагменту –А–В–В–А–. Пример гетерополиконденсации трех- и дифункционального мономеров приведен выше (схема (4.6)).

На ранних стадиях трехмерной поликонденсации образуются разветвленные макромолекулы, имеющие каждая более двух концов. На более глубоких стадиях процесса происходит постепенное взаимодействие разветвленных макромолекул друг с другом с формированием сетчатой структуры с бесконечно большой молекулярной массой.

Характерной особенностью трехмерной поликонденсации является то, что процесс никогда не доходит до конца, т.е. в реакционной системе всегда остаются непрореагировавшие функциональные группы. Предельная глубина превращения p_{∞} для полифункциональных мономеров равна отношению числа прореагировавших функциональных групп к числу исходных функциональных групп. Если смесь мономеров имеет функциональность $f_{\text{ср}}$, число исходных молекул N_0 и число образовавшихся молекул полимера N , то число функциональных групп, вступивших в поликонденсацию, будет $2(N_0 - N)$, а

$$p_{\infty} = \frac{2(N_0 - N)}{N_0 f_{\text{ср}}}. \quad (4.50)$$

Так как $N_0/N = n$, то

$$p_{\infty} = \frac{2}{f_{\text{ср}}} - \frac{2}{f_{\text{ср}} n}. \quad (4.51)$$

При $f_{\text{ср}} = 2$ уравнение (4.51) переходит в известное для линейной поликонденсации выражение (4.24), а при $f_{\text{ср}} > 2$ и $n \rightarrow \infty$ (гелеобразование) — в уравнение (4.7):

$$p_{\infty} = p_r - \frac{2}{f_{\text{ср}}}.$$

В случае гетерополиконденсации мономеров А и В последнее уравнение обычно используют в виде

$$p_{\infty} = \frac{1}{f_A} + \frac{1}{f_B}.$$

Практически важным в трехмерной поликонденсации является определение момента гелеобразования, т.е. глубины превращения, при которой система оказывается как бы одной макромолекулой. Экспериментально точку гелеобразования определяют по потере системой текучести. Теоретический расчет точки гелеобразования основан на вероятностном подходе. Для этого вводят понятие *коэффициента разветвления* — вероятности того, что данная функциональная группа разветвляющей единицы (напри-

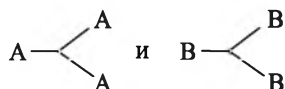
мер, фрагмента $A \begin{array}{c} \diagup A \\ \diagdown A \end{array}$) окажется связанной с другой такой же единицей. Флори показал, что для системы, содержащей разветвляющий узел с функциональностью f ($f \geq 3$), критическое значение коэффициента разветвления $\alpha_{\text{крит}}$, при котором в системе появляется гель, равно

$$\alpha_{\text{крит}} = \frac{1}{f-1}. \quad (4.52)$$

Если в системе имеются разветвляющие единицы нескольких типов, то в уравнение (4.52) необходимо подставить значение $f_{\text{ср}}$. Важным является то обстоятельство, что при α выше критического не все молекулы входят в бесконечную сетку; до тех пор пока $\alpha_{\text{крит}}$ не станет равным единице, в системе наряду с гелем будут находиться и молекулы конечных размеров.

Однако пользоваться коэффициентом разветвления на практике неудобно, поэтому вместо него используют степень завершенности реакции p (глубину превращения).

Если в системе присутствуют только два трифункциональных мономера



то вероятность того, что функциональная группа разветвляющей единицы прореагирует с другой разветвляющей единицей, равна вероятности того, что эта группа вообще прореагирует, т.е. $\alpha = p$.

При наличии в системе мономеров $A \begin{array}{c} \diagup A \\ \diagdown A \end{array}$ и В-В при экви-

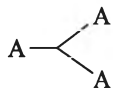


валентном соотношении функциональных групп (число групп А равно числу групп В), вероятность того, что окажутся связанными два фрагмента

$A \begin{array}{c} \nearrow A \\ \searrow A \end{array}$, будет равна произведению двух величин:

- 1) вероятности того, что группа А прореагирует с группой В;
- 2) вероятности того, что второй конец единицы В–В прореагирует с другой группой А. Следовательно, в этом случае $\alpha = p^2$.

В общем случае в системе могут присутствовать мономеры



и В–В при неэквивалентном отношении функциональных групп; если обозначить отношение функциональных групп, находящихся в недостатке (группы В в нашем случае), к числу групп, находящихся в избытке, через r ($r = B/A$), а через соотношение числа групп А в разветвляющих звеньях и их общего числа в системе ($\rho = N_A^{\text{разв}}/N_A^{\text{общ}}$), то α можно рассчитать по уравнению

$$\alpha = \frac{r p_A^2 \rho}{1 - r p_A^2 (1 - \rho)} = \frac{r p_B^2 \rho}{1 - r p_B^2 (1 - \rho)}, \quad (4.53)$$

где $p_B = r p_A$ (p_A и p_B — завершенность реакции по группам А и В соответственно). При указанном выше определении r и ρ уравнение (4.53) применимо для разветвляющих единиц любой функциональности.

Из уравнений (4.52) и (4.53) следует выражение для степени завершенности реакции в точке гелеобразования:

$$p_g = \frac{1}{[r + r \rho (f - 2)]^{0.5}}. \quad (4.54)$$

На практике вычисленные по формуле (4.54) степени завершенности реакции в точке гелеобразования оказываются, как правило, ниже определяемых экспериментально. Это расхождение обычно связано с образованием циклических фрагментов за счет внутримолекулярного взаимодействия функциональных групп, которые при этом не участвуют в формировании сетчатой структуры. В ряде случаев (синтез полигетероариленов, полиорганосилсесквиоксанов) процесс идет с формированием только линейных циклоцепных макромолекул без всякого гелеобразования.

Молекулярно-массовое распределение при трехмерной поликонденсации обычно рассматривают для начальных стадий, когда полимеры еще сохраняют растворимость, или только для растворимой фракции (золь-фракции). Для поликонденсации



двух трехфункциональных мономеров Флори вывел следующее уравнение для массовой доли n -меров:

$$w_n = \left[\frac{(fn - n)!}{(n - 1)!} (fn - 2n + 2) \right] p^{n-1} (1 - p)^{fn - 2n + 2} \quad (4.55)$$

(f — функциональность). Это уравнение аналогично уравнению (4.35): первый множитель (в квадратных скобках) учитывает возможность существования большого числа геометрических изомеров (в случае образования линейных полимеров этот член просто равен n); второй множитель p^{n-1} — вероятность присутствия $(n - 1)$ связей в n -мере; последний множитель $(1 - p)^{fn - 2n + 2}$ — вероятность присутствия в системе $(fn - 2n + 2)$ непрореагировавших связей.

Уравнение (4.55) применимо и для мономеров с функциональностью, отличающейся от трех; вычисленные для трех ее значений $f = 2$, $f = 3$ и $f = 4$ зависимости массовой доли n -меров от n приведены на рис. 4.13, а; аналогичный ход имеют кривые ММР при различных степенях завершенности реакции (рис. 4.13, б).

Общим здесь является расширение ММР с повышением функциональности или при возрастании степени завершенности. Вычисленные по уравнению (4.55) кривые изменения содержания n -меров для поликонденсации двух трехфункциональных мономеров в зависимости от глубины превращения (рис. 4.14) обнаруживают интересную особенность: массовая доля молекул мономера в системе всегда больше доли полимерных молекул любого размера, при этом и доля более длинных молекул ниже, чем доля коротких. В то же время степень завершенности реакции, при которой массовая доля полимера с данным размером молекул максимальна, смещается в сторону более высоких значений p (смещение вправо максимумов на кривых 2–10 на рис. 4.14). Однако ни в одном случае этот максимум не наблюдается после точки гелеобразования.

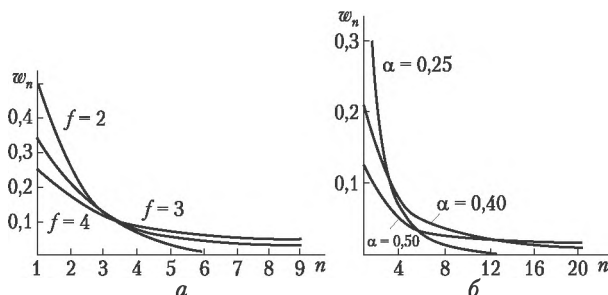


Рис. 4.13. Изменение ММР в зависимости от функциональности (а) и степени завершенности реакции (б):

а — $\alpha = p = 0,3$; б — $f = 3$

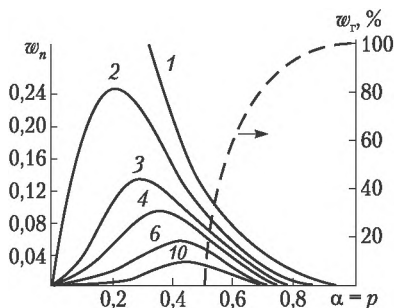


Рис. 4.14. Массовая доля олигомерных молекул с различной степенью полимеризации (цифры у кривых) как функция α при поликонденсации трехфункциональных мономеров (w_r — изменение массовой доли геля в зависимости от степени завершенности реакции)

До точки гелеобразования сумма массовых долей всех типов молекул должна быть равна единице; после точки гелеобразования эта сумма становится меньше единицы по мере увеличения массовой доли геля. Кривая изменения выхода геля в зависимости от $p(\alpha)$ на рис. 4.14 построена в соответствии с уравнением

$$w_r = 1 - \frac{(1 - \alpha)^3}{\alpha^3}. \quad (4.56)$$

Среднечисловую степень полимеризации до точки гелеобразования рассчитывают по формуле

$$\bar{n}_n = \frac{1}{1 - (pf/2)}, \quad (4.57)$$

а среднемассовую — по уравнению

$$\bar{n}_w = \frac{1 + p}{1 - (f - 1)p}. \quad (4.58)$$

При критическом значении p (или p_c) \bar{n}_w становится бесконечно большой, а значение \bar{n}_n стремится к четырем. Отсюда следует, что в момент, предшествующий гелеобразованию, резко возрастает полидисперсность системы (отношение \bar{n}_w/\bar{n}_n велико).

Рассмотренным выше закономерностям подчиняются и процессы поликонденсации бифункциональных мономеров с добавками различных количеств трехфункционального (для получения трехмерных структур).

4.3. Методы осуществления ступенчатых реакций синтеза полимеров

Рассмотренные в двух предыдущих параграфах общие закономерности ступенчатых процессов образования полимеров не учитывают агрегатного и фазового состояний реакционных систем. В зависимости от сложности реакционной системы и места протекания основной реакции полимерообразования ступенчатые поликонденсационные процессы подразделяют на следующие группы:

- по *фазовому состоянию реакционной системы*:
 - гомофазные (все компоненты реакционной системы находятся в одной фазе),
 - гетерофазные (компоненты реакционной системы образуют более одной фазы);
- по *месту нахождения реакционной зоны*:
 - гомогенные, протекающие в пределах одной фазы (реакционная зона занимает объем одной из фаз),
 - гетерогенные, протекающие на границе раздела фаз (реакционная зона локализована на поверхности раздела или около нее).

В соответствии с таким разделением очевидно, что понятия гомо- и гетерофазности неидентичны понятиям гомо- и гетерогенности: система может быть гетерофазной, но реакция образования макромолекул будет протекать только в одной из фаз (т.е. в гомогенных условиях), например эмульсионная поликонденсация (табл. 4.6).

Из табл. 4.6 следует, что в каждом способе (в расплаве, в растворе, в растворе с выпадением полимера, в эмульсии, на границе раздела фаз, в твердой фазе) определенным образом сочетаются фазовое состояние системы и место протекания реакции образования межзвенных связей.

Важным моментом при гетерофазных способах поликонденсации является установление места протекания процесса и его от-

Таблица 4.6

Способы проведения поликонденсации


Реакционные системы	Характеристика места протекания реакции	Метод поликонденсации
Гомофазные	Гомогенная	В расплаве; в растворе; в твердой фазе
Гетерофазные	Гомогенная	Эмульсионная поликонденсация; поликонденсация в растворе с выпадением полимера из раствора
	Гетерогенная	На границе раздела фаз «жидкость — жидкость», «жидкость — газ»



дельных стадий, т.е. определение реакционной зоны. С местонахождением реакционной зоны связаны основные закономерности процесса; в свою очередь, местонахождение реакционной зоны зависит от конкурирующих процессов массопереноса и химических превращений (табл. 4.7).

Таблица 4.7

Местонахождение реакционной зоны* при поликонденсации

Область протекания поликонденсации	Лимитирующая стадия	Местонахождение реакционной зоны	Реакционная зона	Метод поликонденсации
Внутренняя кинетическая	Химическое взаимодействие мономеров в объеме	Полный объем реакционной зоны		В расплаве, в растворе, в эмульсии
Внутренняя диффузионная	Диффузия мономеров внутри реакционной фазы через слой продукта	Часть объема реакционной зоны		На границе раздела фаз (межфазная)
Внешняя кинетическая	Химическое взаимодействие мономеров и олигомеров на поверхности раздела	Полная поверхность раздела		То же
Внешняя диффузионная	Диффузия мономера из объема неактивной зоны к поверхности раздела	Часть поверхности		В растворе с выпадением полимера

* В реакционной зоне протекает стадия образования макромолекул.

Практически наиболее важными вариантами осуществления ступенчатых процессов синтеза полимеров являются поликонденсация во внутренней кинетической области (все виды гомофазной поликонденсации, кроме твердофазной и эмульсионная поликонденсация), а также реакции полимерообразования во внешней кинетической и внутренней диффузионной областях (различные виды межфазной поликонденсации).

4.3.1. Поликонденсация в расплаве

Поликонденсация в расплаве — один из наиболее изученных и распространенных методов ступенчатого синтеза полимеров, отличительной особенностью которого является осуществление процесса при температуре на 15–20°C выше температуры плавления (размягчения) образующегося полимера.

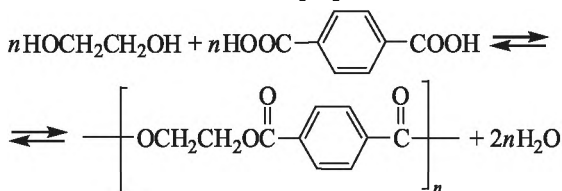


Как правило, равномолярные количества исходных мономеров нагревают при перемешивании при высоких температурах (обычно выше 250°C) в токе инертного газа, а на завершающих этапах — в вакууме. Применение высокой температуры способствует понижению вязкости реакционной среды и устранению диффузионных ограничений для взаимодействия функциональных групп олигомеров, а также облегчает удаление низкомолекулярных продуктов. Однако высокие температуры при синтезе полимеров поликонденсацией в расплаве способствуют и протеканию побочных реакций.

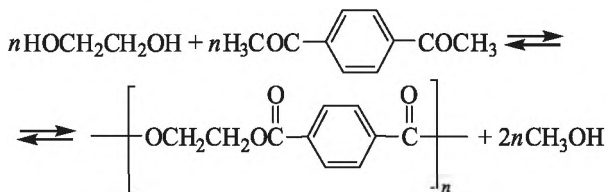
Осуществление процесса в расплаве в основном используют для синтеза полимеров методом обратимой (равновесной) поликонденсации. Таким путем в промышленности получают алифатические полиамиды (полигексаметиленадипамид, полигексаметиленсебацинамид), сложные полиэфиры (полиэтилентерефталат, алкидные полимеры — продукты поликонденсации фталевого ангидрида и алифатических полиолов), полиуретаны и др.

Примером необратимого процесса, проводимого в расплаве, является синтез полисульфонов взаимодействием дифенолятов дифенолов и 4,4-дихлордифенилсульфона (см. схему (4.43)). Процесс проводят сначала 10 ч при 200°C, потом 15 ч при 250°C. Удаление из полимера образующегося низкомолекулярного продукта NaCl осуществляют последующей отмывкой водой или пересаживанием полимера.

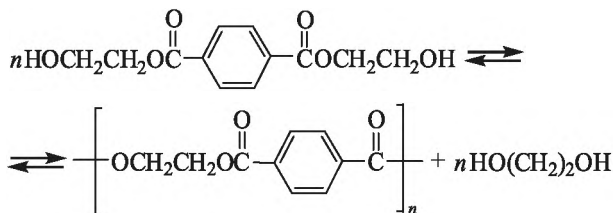
Характерными особенностями обратимых процессов в расплаве являются поликонденсационное равновесие и циклообразование. Так, полиэтилентерефталат (лавсан, терилен) может быть получен в расплаве тремя возможными реакциями — прямым взаимодействием этиленгликоля с терефталевой кислотой



переэтерификацией диметилтерефталата

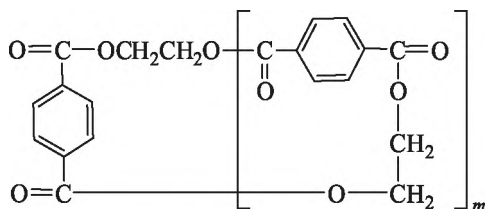


и переэтерификацией бис-(β-гидроксиэтил)терефталата



Константа поликонденсационного равновесия этих процессов, как и других реакций поликонденсации в расплаве, составляет величину порядка 5–10, и с целью получения более высокомолекулярных продуктов ее повышают рассмотренными выше приемами.

Формирование линейных молекул полиэтилентерефталата сопровождается образованием циклических соединений общей формулы



($m \geq 2$) в количестве 1,3–1,7%. Так как изменение концентрации мономеров при поликонденсации в расплаве невозможно, то единственным путем воздействия на относительное содержание циклов в реакционной смеси является температура (рис. 4.15).

Обменные реакции при равновесной поликонденсации протекают как с участием функциональных групп мономеров и олигомеров, так и по межцепному типу. Протекание деструктивных ре-

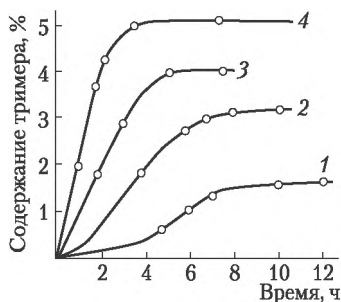
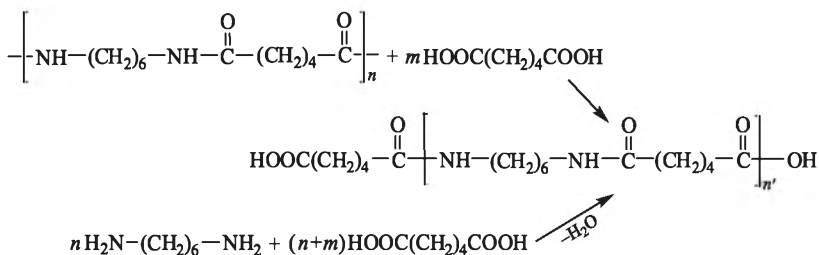


Рис. 4.15. Изменение содержания циклического тримерного олигоэтилентерефталата в процессе синтеза при различных температурах:

1 – 310°C; 2 – 320°C; 3 – 330°C; 4 – 340°C

акций подтверждает следующий пример. Если в предварительно полученный полиамид, например полигексаметиленадипамид, ввести какое-то количество адипиновой кислоты и выдержать смесь в условиях, близких к использованным для синтеза исходного полимера, то под действием кислотных групп мономера произойдет частичная деструкция цепей полимера (ацидолиз) и установится новое равновесное состояние. Молекулярная масса полученного таким путем частично деструктированного вследствие ацидолиза полимера будет такой же, какая была бы достигнута при синтезе полимера с тем же избытком адипиновой кислоты, введенной в исходную смесь мономеров. Изложенное иллюстрирует схема

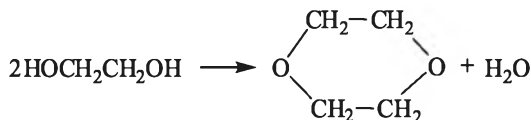


в которой $n' = (1 + r)/(1 - r)$ (уравнение (4.40)) при

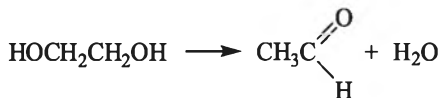
$$r = \frac{2n[\text{NH}_2]}{2n[\text{COOH}] + 2m[\text{COOH}]} = \frac{n[\text{NH}_2]}{(n+m)[\text{COOH}]}$$

Протекание реакций межцепного обмена подтверждает тот факт, что при кратковременном нагревании (0,5–1 ч) при 250–270°C двух различных алифатических полиамидов образуется их блок-сополимер; дальнейшее нагревание при указанной температуре уже через 3–5 ч приводит к образованию статистического сополимера.

Побочные реакции при поликонденсации в расплаве обусловлены, как правило, высокими температурами и протекают как с исходными мономерами, так и с образующимися полимерами. Так, на ранних стадиях синтеза полиэтилентерефталата из этиленгликоля и терефталевой кислоты, этиленгликоль, кроме основной реакции поликонденсации, участвует также в побочных реакциях дегидратации с образованием диоксана:



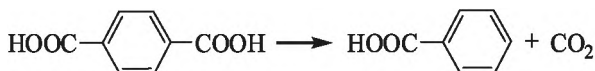
ацетальдегида:



и диэтиленгликоля:



Терефталевая кислота может подвергаться декарбоксилированию:



Все указанные превращения нарушают необходимое для образования высокомолекулярного полимера эквивалентное соотношение функциональных групп и приводят к понижению молекулярной массы конечного продукта.

Образующийся в условиях поликонденсации в расплаве полимер при высокой температуре также может подвергаться побочным деструктивным превращениям; так, в процессе высокотемпературного синтеза полиэтилентерефталата он может частично разлагаться с выделением ацетальдегида, CO и CO₂.

Влияние основных факторов на поликонденсацию в расплаве. С увеличением глубины превращения процессов поликонденсации в расплаве молекулярная масса полимера возрастает, причем особенно сильно в области высоких степеней завершенности (рис. 4.16).

Температура. Повышение температуры в случае обратимой поликонденсации в расплаве приводит к увеличению скорости как прямой, так и обратной реакций, т.е. к более быстрому дости-

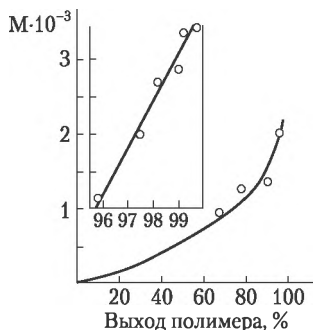


Рис. 4.16. Зависимость молекулярной массы от выхода полимера, образующегося при поликонденсации в расплаве, при 200°С гексаметиленгликоля и себаценовой кислоты

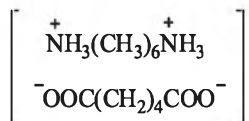
жению равновесного состояния, при этом для эндотермических процессов константа равновесия увеличивается, а для экзотермических — уменьшается в соответствии с известным уравнением

$$\frac{d(\ln K_p)}{dt} = \frac{\Delta H}{RT^2},$$

где H — тепловой эффект реакции; R — молярная газовая постоянная; T — температура.

Однако в большинстве случаев повышение температуры положительно влияет как на скорость процесса, так и на молекулярную массу образующегося в расплаве полимера. Это обусловлено ускорением основной реакции полимерообразования за счет более полного удаления низкомолекулярного продукта (если он образуется и является летучим) и сдвигом равновесия в сторону образования полимера.

Соотношение мономеров. Зависимость степени полимеризации образующихся в расплаве макромолекул от соотношения мономеров подчиняется уравнению (4.40); однако даже при равномолярном исходном соотношении мономеров оно может нарушаться за счет протекающих при повышенных температурах побочных превращений или возгонки одного из мономеров. Поэтому для поддержания равномолярного соотношения мономеров при поликонденсации в расплаве прибегают к специальным приемам. Так, при синтезе полиамидов вместо смеси диамина и дикарбоновой кислоты используют их соль, например соль адипиновой кислоты и гексаметилендиамина (АГ-соль):



При получении полиэфиров следят за содержанием концевых ОН- или СООН-групп и при появлении избытка каких-либо из них для поддержания эквивалентного соотношения добавляют мономер с другими группами. Если известно, какие функциональные группы расходятся в побочных превращениях, то за ходом поликонденсации можно следить по изменению вязкости расплава или раствора проб полимера и вводить дополнительные количества мономера, расходуемого на побочные реакции.

Продолжительность процесса. Обратимые реакции в расплаве протекают медленно, иногда десятки часов. Это обусловлено наличием поликонденсационного равновесия: для получения максимальной молекулярной массы полимера необходимо достигнуть положения равновесия; вблизи же равновесия скорость



прямой реакции становится очень малой из-за возрастания скорости обратного процесса. Обычно для ускорения поликонденсации в расплаве используют три основных приема:

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

Рисунок 4.17 иллюстрирует изменение степени полимеризации в процессе обратимой поликонденсации в расплаве при двух различных температурах. При температуре T_2 на начальной стадии процесса достигается более высокая молекулярная масса, но при равновесии она оказывается ниже в соответствии с уравнением

$$\bar{n} = \sqrt{\frac{K_p}{[z]}}.$$

При понижении температуры от T_2 до T_1 (точка *a*) нарастание молекулярной массы будет происходить в соответствии с зависимостью для низкотемпературного процесса (пунктир на рис. 4.17). Выигрыш во времени при таком ведении поликонденсации соответствует отрезку Δt на оси абсцисс.

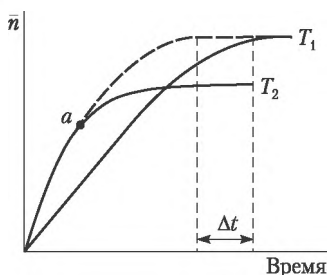


Рис. 4.17. Влияние температуры на степень полимеризации в процессе обратимой поликонденсации при двух температурах ($T_2 > T_1$)

Катализ поликонденсации. Катализатор для поликонденсации обычно выбирают на основании данных по соответствующим реакциям монофункциональных соединений. В качестве катализатора при поликонденсации диизоцианатов и гликолей, так же как и для реакции моноизоцианатов и спиртов, используют третичные амины. Обычно скорость каталитической поликонденсации пропорциональна количеству катализатора. Однако катализатор ускоряет лишь достижение равновесия, т.е. максимальной молекулярной массы, но никак не влияет на ее значение, которое

определяется не скоростями реакций, а константой термодинамического равновесия.

В реальных системах процессы каталитической поликонденсации протекают сложнее. Как можно отметить из анализа рис. 4.18, разные катализаторы по-разному влияют как на скорость процесса (скорость нарастания вязкости полимера), так и на максимальное значение молекулярной массы (вязкости). Очевидно, что различная вязкость одного и того же полимера при поликонденсации в присутствии различных катализаторов связана не с изменением положения равновесия (K_p будет одной и той же при одинаковой температуре), а с интенсивностью протекающих побочных реакций.

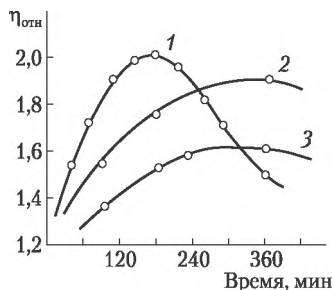


Рис. 4.18. Изменение относительной вязкости полиэтилентерефталата при поликонденсации в присутствии различных катализаторов:

1 – $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9\text{-}n)_4$; 2 – Sb_2O_3 ; 3 – $\text{Zn}(\text{OCOCH}_3)_2$

О протекании побочных превращений макромолекул свидетельствует уменьшение вязкости полимера после достижения ее максимального значения (см. рис. 4.18). В связи с возможным участием катализаторов в побочных реакциях их применяют, как правило, в небольших количествах.

Кинетические закономерности поликонденсации в расплаве. Начальные стадии процесса хорошо описываются уравнениями (4.29)–(4.31), полученными без учета обратных реакций.

Поскольку формирование макромолекул происходит на завершающих этапах поликонденсации, то в кинетических расчетах этих стадий необходимо учитывать обратимость поликонденсации.

Для эквивалентного соотношения функциональных групп $[a]_0 = [b]_0$ и степени завершенности процесса p получено

$$\frac{dp}{dt} = k_1(1 - p) - k_2p[z], \quad (4.59)$$

где k_1 и k_2 – константы скорости прямой и обратной реакций; $[z]$ – количество низкомолекулярного побочного продукта.

С учетом соотношения (4.24) (замена p на \bar{n}) уравнение (4.59) можно переписать в виде

$$\frac{d\bar{n}}{dt} = k_1 \left[1 - \frac{[z]n}{K_p} (n - 1) \right], \quad (4.60)$$

где $K_p = k_1/k_2$ — константа равновесия.

Особенностью глубоких стадий поликонденсации в расплаве является взаимодействие функциональных групп в высоковязкой среде образующегося полимера, когда скорость реакции полимерообразования определяется не реакционной способностью функциональных групп, а скоростью диффузии реакционных центров макромолекул друг к другу. Высокая вязкость расплава затрудняет также и удаление низкомолекулярного продукта, что смещает равновесие в сторону более коротких цепей. Как можно отметить из анализа рис. 4.19, скорость повышения степени полимеризации значительно выше при осуществлении процесса в более тонком слое расплава, т.е. лимитирующей стадией процесса является удаление побочного низкомолекулярного продукта из массы расплава.

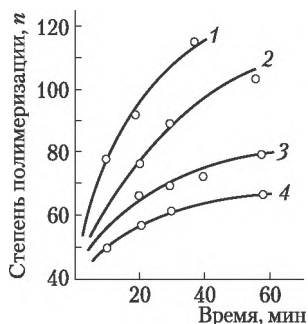


Рис. 4.19. Изменение степени поликонденсации полиэтилентерфталата в процессе поликонденсации при различной толщине расплава:

1 — 0,285 мм; 2 — 0,570 мм; 3 — 1,140 мм; 4 — 2,280 мм

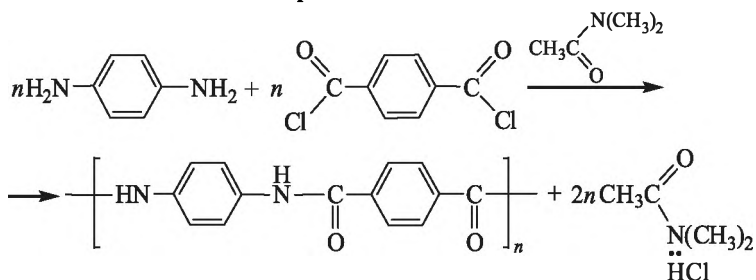
4.3.2. Поликонденсация в растворе

Использование растворителя позволяет резко уменьшить вязкость реакционной системы и исключить (или существенно понизить) отмеченные выше диффузионные ограничения во взаимодействии функциональных групп на завершающих стадиях процесса. Это приводит к повышению как скорости поликонденсации, так и глубины превращения и способствует образованию более высокомолекулярных продуктов. Кроме того, по сравнению с реакцией в расплаве улучшается теплообмен, исключаются местные пе-

регревы реакционной смеси и связанные с ними побочные деструктивные реакции.

В качестве недостатков процесса поликонденсации в растворе можно указать на протекание побочных реакций с участием растворителя, на уменьшение эффективности использования объема реакционной аппаратуры в производственных условиях и на наличие дополнительных стадий выделения полимера из раствора, регенерации и очистки растворителя.

Тем не менее этот метод по использованию в промышленности занимает второе место после поликонденсации в расплаве. Ряд полимеров может быть синтезирован и переработан только в растворе — различные полигетероарилены, сложные ароматические полиэферы, ароматические полиамиды. Так, поли-*n*-фенилтерефталамид получают поликонденсацией *n*-фенилендиамина и дихлорангидрида терефталевой кислоты в среде *N,N*-диметилацетамида с добавками неорганических солей:



Назначение растворителя при поликонденсации в растворе сводится к растворению исходных мономеров и образующегося полимера, к облегчению удаления побочного низкомолекулярного продукта (отгонка в виде азеотропа, химическое связывание), к ускорению основной реакции ступенчатого роста цепей, к изменению в соотношении реакций роста цепи и циклизации.

При поликонденсации с выделением воды в качестве побочного продукта часто используют растворители, образующие с ней низкикипящие азеотропные смеси. Так, если добавить к реакционной смеси толуол (температура кипения 110,8°C), то при нагревании вода будет отгоняться в виде 20%-ного (по содержанию воды) азеотропа при 84,1°C. Вследствие этого происходит быстрое и полное удаление воды из реакционной системы, а поликонденсационное равновесие сдвигается в сторону образования более высокомолекулярного полимера. Такой вариант проведения процесса обычно называют азеотропной поликонденсацией.

В приведенной выше реакции образования поли-*n*-фенилтерефталамида и в некоторых других реакциях дихлорангидридов

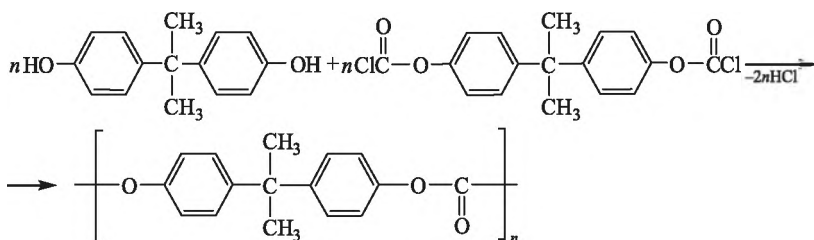
дикарбоновых кислот с диаминами выделяющийся HCl связывают амидными растворителями (диметилформамид, диметилацетамид, *N*-метилпирролидон, гексаметилфосфортриамид), а также третичными аминами (пиридин, триэтиламин). В их отсутствие HCl вступает в реакцию с исходными диаминами с образованием нереакционноспособных или малоактивных дигидрохлоридов.

Природа растворителя сложным образом связана со скоростью основной реакции роста цепи при поликонденсации: обычно скорость этого процесса определяется полярностью растворителя, его сольватирующей способностью и термодинамическим качеством по отношению к образуемому полимеру. Влияние поликонденсационной среды чаще изучают на соответствующих модельных реакциях низкомолекулярных соединений. В качестве примера приведем константы скоростей модельной реакции *m*-нитроанилина с бензоилхлоридом в среде различных растворителей при 100°C : в среде CCl_4 константа скорости $k = 0,36 \text{ л/}(\text{моль} \cdot \text{с})$; изопропанола — $1,00 \text{ л/}(\text{моль} \cdot \text{с})$; бензола — $1,41 \text{ л/}(\text{моль} \cdot \text{с})$; нитробензола — $36,1 \text{ л/}(\text{моль} \cdot \text{с})$; бензонитрила — $300 \text{ л/}(\text{моль} \cdot \text{с})$.

Таким образом, в зависимости от природы растворителя скорость реакции может изменяться на три порядка. Аналогичные эффекты проявляются и при конденсации мономеров; они способствуют повышению глубины превращения и образованию более высокомолекулярного полимера.

Однако при использовании данных о скоростях модельных реакций нужно учитывать возможность уменьшения константы скорости соответствующей реакции образования макромолекул. Это происходит как вследствие повышения вязкости раствора, так и в тех случаях, когда используемый растворитель является термодинамически плохим — макромолекулы в нем сворачиваются в плотные клубки, внутри которых могут оказаться концевые функциональные группы, не способные к последующим реакциям роста цепей из-за диффузионных ограничений.

На рис. 4.20 приведена зависимость константы скорости синтеза поликарбоната поликонденсацией дифенилолпропана с его *бис*-хлорформатом:



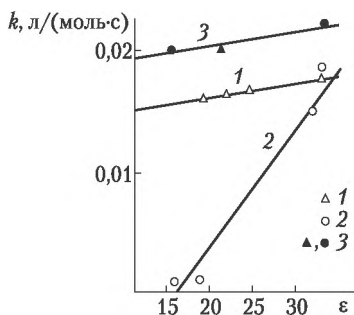


Рис. 4.20. Зависимость константы скорости поликонденсации дифенилолпропана с его бис-хлорформиаом (синтез поликарбоната) от диэлектрической проницаемости смешанного растворителя:

1 — смесь «нитробензол — *n*-дихлорбензол»; 2 — смесь «нитробензол — декалин»; 3 — модельная реакция $C_6H_5OH + ClC(O)OC_6H_5 \rightarrow$ в обеих смесях

Прямые 1 и 2 отличаются лишь природой второго компонента в смеси растворителей: дихлорбензол понижает только диэлектрическую проницаемость среды и не влияет на конформационное состояние макромолекул в растворе; декалин также понижает диэлектрическую проницаемость, но одновременно, являясь осадителем для полимера, способствует сворачиванию его макромолекул в клубки, плотность которых возрастает с увеличением доли декалина в смеси. Вместе с увеличением доли декалина (уменьшение ϵ) резко уменьшается скорость поликонденсации — при таком же значении в смеси с *n*-дихлорбензолом она на 1,5 порядка выше. В то же время скорость реакции полимерообразования остается ниже скорости модельной реакции низкомолекулярных веществ, причем на последнюю не влияет природа смеси растворителей.

С понижением концентрации мономеров в растворе, как отмечено выше, возрастает доля реакций циклизации из-за уменьшения вероятности межмолекулярных взаимодействий функциональных групп. Однако в зависимости от природы растворителя доля реакции циклизации может существенно изменяться, что видно на примере данных по выходу циклического лактама в процессе поликонденсации в среде различных растворителей 4-тио- ϵ -аминокапроновой кислоты: в среде метилацетофенона выход составляет 5,1%; диметилацетамида — 17,4%; метанола — 35,8%; диметилформамида — 49,2%.

Кроме отмеченных выше воздействий на процесс поликонденсации растворитель может изменять константу поликонденсационного равновесия, а также интенсивность побочных реакций мономеров.

Влияние основных факторов на поликонденсацию в растворе. Как и при поликонденсации в расплаве, молекулярная масса образующегося в растворе полимера возрастает с повышением глубины превращения и уменьшением содержания примесей монофункциональных соединений.

Важным является выбор *оптимальной концентрации мономеров*: обычно максимальная молекулярная масса полимера достигается при средних концентрациях реагирующих веществ (рис. 4.21). Как полагают, при низких концентрациях мономера уменьшение размеров образующихся цепных молекул связано с увеличением относительной доли примесей и монофункциональных соединений; при высоких концентрациях рост цепей прекращается вследствие возрастания вязкости и связанных с ней диффузионных ограничений.



Рис. 4.21. Общий вид зависимости молекулярной массы полимера от концентрации мономеров при поликонденсации в растворе

Как и при поликонденсации в расплаве, максимальная молекулярная масса при процессе в растворе достигается при эквивалентном соотношении функциональных групп реагирующих мономеров.

Температура. В зависимости от температурного режима поликонденсацию в растворе условно разделяют на низкотемпературную (до 100°C) и высокотемпературную (выше 100°C). При сравнительно низких температурах осуществляют взаимодействие дихлорангидридов дикарбоновых кислот с диаминами (синтез полиамидов), с дифенолами в присутствии акцепторов HCl (низкотемпературный акцепторно-каталитический синтез сложных полиэфиров), альдегидов с фенолами (синтез фенолоальдегидных полимеров), амидами (мочевино- и меламинальдегидные полимеры), аминами (синтез анилиноформальдегидных олигомеров) и др.

Влияние температуры в более узких интервалах может быть разнообразным: молекулярная масса полимера может уменьшаться или увеличиваться с повышением температуры; иногда наблю-



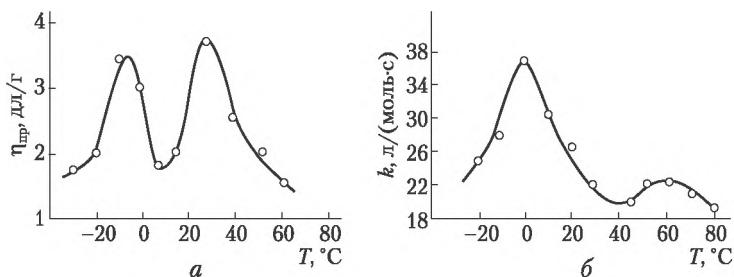


Рис. 4.22. Температурная зависимость приведенной вязкости полимера (а) и константы скорости реакции модельных веществ (б):

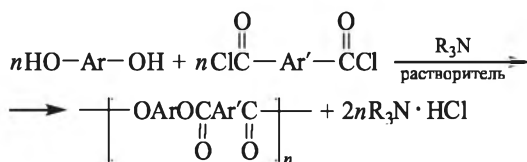
а — поликонденсация дихлорангидрида терефталевой кислоты с 2,2'-дихлор-4,4'-диоксидифенилпропаном; б — реакция *м*-хлорбензоилхлорида с *о*-хлорфенолом

даются случаи экстремальной зависимости (рис. 4.22). Бимодальные зависимости типа приведенной на рис. 4.22 обычно обусловлены протеканием трех различных по механизму реакций роста цепей: некаталитической, каталитической за счет основного катализа и каталитической за счет нуклеофильного катализа.

Изменение соотношения этих трех реакционных потоков и обуславливает сложную зависимость приведенной вязкости полимера от температуры. Эта бимодальная зависимость аналогична температурной зависимости константы скорости модельных веществ (см. рис. 4.22, б), что подтверждает отмеченную выше зависимость между скоростью поликонденсации и молекулярной массой образующихся при этом полимеров.

Высокотемпературную поликонденсацию используют в случае мономеров с относительно низкой реакционной способностью; примеры таких мономеров и реакций образования полимеров на их основе даны в табл. 4.8.

Бинарные растворители часто используют для ускорения стадии образования макромолекул, повышения глубины превращения функциональных групп и тем самым молекулярной массы. Так, для синтеза сложных ароматических полиэфиров (полиарилатов) часто применяют смесь неполярного растворителя и третичного амина:



В этом случае третичный амин выполняет сложную функцию, являясь как акцептором выделяющегося HCl , так и катализато-

Таблица 4.8

Примеры синтеза полимеров высокотемпературной поликонденсацией в растворе

Процесс	Исходные мономеры	Схема реакции	Растворители	Температура, °С
Полиэтерификация	Бисфенолы и дихлорангидриды дикарбоновых кислот	$n \text{HOArON} + n \text{Cl}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{Cl} \xrightarrow{-2n \text{HCl}} \left[\text{OArOC}-\text{R}-\text{C}(=\text{O}) \right]_n$	Динил, дитолиметан, нитробензол, хлорнафталин	160–220
Синтез полисульфонов	Бисфеноляты и дихлордиарилсульфоны	$n \text{NaOArONa} + n \text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl} \xrightarrow{-2n \text{NaCl}} \left[\text{OArOC}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4 \right]_n$	Диметилсульфоксид	170–180
Синтез полифениленсульфида	K ₂ S и дихлорбензол	$n \text{K}_2\text{S} + n \text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl} \xrightarrow{-2n \text{KCl}} \left[\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4 \right]_n$	N-Метил-α-пирролидон	220–250
Поликонденсация с циклодегидратацией (синтез полиоксадиазолов)	Дикарбоновые кислоты и дигидразиды дикарбоновых кислот	$n \text{HOOCRCOOH} + n \text{H}_2\text{NHNH}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}'-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\left[\text{R}-\text{C}(=\text{N})-\text{N}=\text{C} \right]_n \xrightarrow{-3n \text{H}_2\text{O}} \left[\text{O}-\text{C}(=\text{N})-\text{N}=\text{C}-\text{R}'-\text{C}(=\text{O})-\text{O} \right]_n$	Олеум	120–150

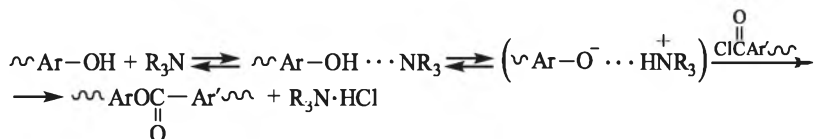


Окончание табл. 4.8

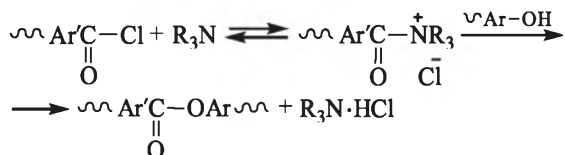
Процесс	Исходные мономеры	Схема реакции	Растворители	Температура, °С
Поликонденсация с циклодегидратацией (синтез полиимидов)	Диамины и диангидриды тетракарбоновых кислот		Полифосфорная кислота	До 200
То же (синтез полипирронов)	Тетраамины и диангидриды тетракарбоновых кислот		Расплавы солей кислот Льюиса (SbCl ₃ , BiCl ₃ , AlCl ₃ и др.)	180



ром, причем катализ является сложным и протекает по двум механизмам — общеосновному:



и нуклеофильному:



Для синтеза ароматических полиамидов взаимодействием дихлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот и ароматических диаминов наиболее эффективными оказались смеси некоторых амидных растворителей. Из рассмотрения рис. 4.23 следует, что в смеси двух амидных растворителей (гексаметилфосфортриамид — N-метил- α -пирролидон и гексаметилфосфортриамид — диметилацетамид) образуется довольно высокомолекулярный полимер. В то же время в других смесях (диметилацетамид — N-метил- α -пирролидон) получен сравнительно низкомолекулярный продукт. Этот эффект объяснен образованием в смесях с гексаметилфосфортриамидом комплекса между молекулами растворителей, который обладает большей растворяющей способностью по отношению к полимеру.

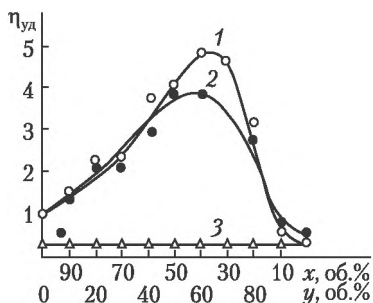


Рис. 4.23. Зависимость удельной вязкости 1%-ного раствора поли-*n*-фенилентерефталамида от состава бинарной смеси растворителей, использованной при синтезе:

- 1 — гексаметилфосфортриамид (x) + N-метил- α -пирролидон (y);
- 2 — гексаметилфосфортриамид (x) + диметилацетамид (y);
- 3 — N-метил- α -пирролидон (x) + диметилацетамид (y)

Еще одним приемом для повышения растворяющей способности растворителя является введение в его состав солей некоторых металлов — LiCl , CaCl_2 , MgCl_2 и др. Как следует из рис. 4.24, введение LiCl в состав диметилацетамида при синтезе поли-*n*-фенилентерифталамида в несколько раз повышает вязкость этого полимера при оптимальном содержании добавки. Этот эффект связан с увеличением скорости основной реакции поликонденсации вследствие повышения растворяющей способности амидно-солевого растворителя. Однако в ряде случаев введение добавок солей металлов оказывает отрицательное влияние на ход поликонденсации вследствие интенсификации побочных реакций.

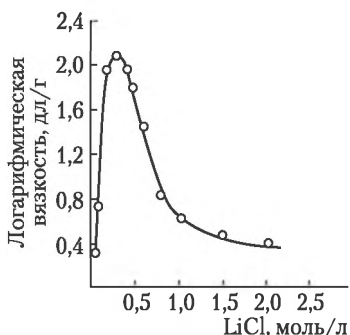


Рис. 4.24. Изменение логарифмической вязкости поли-*n*-фенилентерифталамида при синтезе в диметилацетамиде от концентрации LiCl в реакционной среде

Поликонденсация с самопроизвольным выделением полимера из раствора. В ряде случаев из-за недостаточной растворяющей способности растворителя наблюдается выпадение полимера из раствора, что вызывает отклонение от закономерностей, рассмотренных выше. В отличие от гомогенного процесса почти сразу после выпадения полимера из раствора прекращается рост его молекулярной массы (рис. 4.25), так как в осадке реакции между функциональными группами затруднены, так же как и реакции между олигомерами в растворе и цепными молекулами в осадке.

Несмотря на это в некоторых случаях удастся достигнуть довольно высоких значений молекулярной массы полимера даже при его выделении из раствора (см. рис. 4.24): поли-*n*-фенилентерифталамид выпадает из амидно-солевой системы, однако к моменту выпадения вследствие высокой растворяющей способности этой системы успевают сформироваться сравнительно длинные цепи. Для сложных систем, в которых возможны явления ассоциации и структурообразования, затруднено определение таких

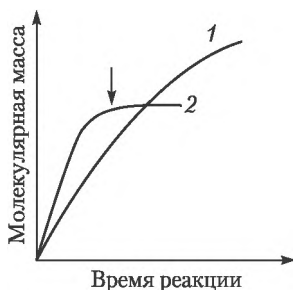


Рис. 4.25. Нарастание молекулярной массы полимера в процессе полуконденсации в гомогенном растворе (1) и с выпадением полимера из раствора (2) (стрелкой отмечено время выделения полимера из раствора)

критериев качества растворителя, как параметр растворимости или константы Хаггинса, поэтому за степень сродства полимера и растворителя или растворяющей способности среды принимают степень набухания. В ряде случаев замечено, что с ростом степени набухания полимера, выпадающего из растворителя при синтезе, но набухающего в нем, возрастает длина образующихся макромолекул. Примером является синтез полиарилатов акцепторно-каталитической полуконденсацией дихлорангидрида терефталевой кислоты и фенолфталеина (рис. 4.26).

Из изложенного следует, что наиболее характерно выпадение из раствора жесткоцепных полимеров: чем более жесткими являются формирующиеся в растворе цепи, тем при более низкой концентрации начнется выделение полимера из раствора. Следовательно, чем более жесткой будет макромолекула, тем при более низких концентрациях полимера он будет получаться высокомо-

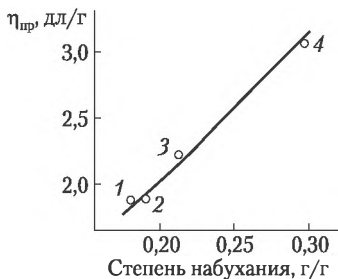


Рис. 4.26. Изменение приведенной вязкости полиарилата на основе дихлорангидрида терефталевой кислоты и фенолфталеина в зависимости от степени набухания полимера в растворителе:

1 — ацетон; 2 — метилэтилкетон; 3, 4 — смесь «ацетон — бензол» в объемном соотношении 88 : 12 и 69 : 31 соответственно

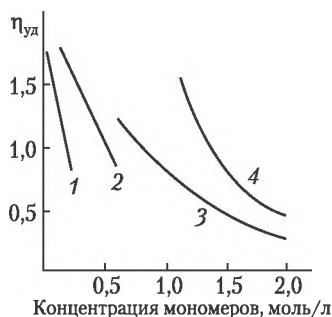
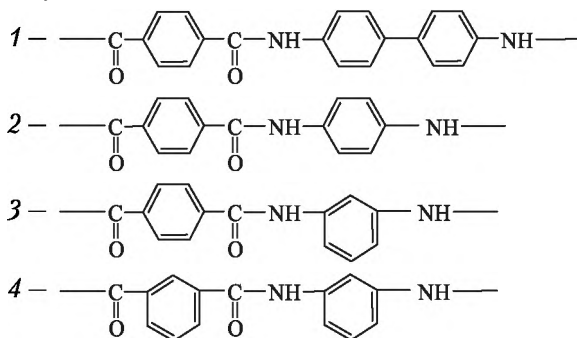


Рис. 4.27. Зависимость удельной вязкости ароматических полиамидов различного строения от концентрации мономеров в исходной реакционной смеси.

Формула составного повторяющегося звена полиамидов:



лекулярным. Эта закономерность наиболее отчетливо прослеживается на примере синтеза в растворе ароматических полиамидов с различным содержанием ароматических циклов пара-структуры (рис. 4.27). Увеличение доли *м*-фениленовых фрагментов в цепи приводит к существенному повышению ее гибкости и, как следствие, к повышению концентрации, при которой полимер может быть синтезирован высокомолекулярным.

Таким образом, поликонденсация с выделением полимера из раствора является довольно сложным процессом, подверженным влиянию многих факторов, тем не менее этот процесс имеет большое промышленное значение (синтез термостойких ароматических полиамидов).

4.3.3. Эмульсионная поликонденсация

Эмульсионная поликонденсация протекает в двухфазных системах, в которых реакционной зоной является объем одной из фаз, а лимитирующей стадией процесса является химическая ре-



акция образования макромолекул (процессы массопереноса и диффузии протекают быстрее химической реакции). Несмотря на гетерогенность системы, поликонденсация протекает в каплях одной из фаз, как в растворе. Эмульсионная поликонденсация — это процесс, протекающий во внутренней кинетической области (см. табл. 4.7). Примеры синтеза некоторых полимеров эмульсионной поликонденсацией даны в табл. 4.9.

Таблица 4.9

**Реакционные системы для эмульсионной поликонденсации
на основе дихлорангидридов дикарбоновых кислот**

Второй сомономер	Органическая фаза	Компоненты водной фазы (кроме воды)
Синтез ароматических полиамидов		
Фенилендиамины	Тетрагидрофуран, тетраметиленсульфон, циклогексанон	Na_2CO_3
Бициклические диамины	Бензонитрил, циклогексанон, метилциклогексанон	Na_2CO_3 , NaOH
N,N-Диарилзамещенные ароматические диамины	Тетрагидрофуран, циклогексанон, тетраметиленсульфон	Na_2CO_3
Синтез жирноароматических полиамидов*		
Диэтил-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметан	Бензол	NaOH
Ароматические диамины	Циклогексанон, ацетофенон	NaOH
Синтез ароматических полисульфамидов**		
Ароматические диамины	Тетрагидрофуран	Na_2CO_3
Синтез ароматических полиэфиров		
Бисфенолы	Тетрагидрофуран, диоксолан	NaOH, соли типа NaCl
Бисфенолы***	CCl_4	NaOH

* Второй сомономер — дихлорангидриды алифатических дикарбоновых кислот.

** Второй мономер — ароматические дисульфохлориды.

*** Второй мономер — фосген (синтез поликарбонатов).

Для отнесения процесса к типу эмульсионной поликонденсации необходимо установление местонахождения реакционной зоны, т.е. факта роста цепи во всем объеме реакционной фазы. Для эмульсионной поликонденсации, протекающей в гетерогенной системе, должно соблюдаться условие

$$\delta > r_k \quad (4.61)$$

где δ — глубина проникновения реакционной зоны внутрь реакционной фазы; r_k — радиус капли реакционной фазы (эмульсия —



это гетерогенная система «жидкость — жидкость», диспергированная каким-либо образом до определенных размеров частиц дисперсной фазы).

Глубину проникновения определяют из уравнения

$$\delta = \left(\frac{D^*}{k[M]} \right)^{0.5}, \quad (4.62)$$

где D^* — эффективный коэффициент диффузии (коэффициент пропорциональности в уравнении массопереноса реагента внутри реакционной фазы); k — константа скорости реакции роста цепи; $[M]$ — концентрация мономера.

Из уравнений (4.61) и (4.62) следует, что ускорение процессов переноса мономеров в реакционную зону (рост D^*) и уменьшение скорости реакции будут способствовать протеканию поликонденсации по эмульсионному методу. Следовательно, к эмульсионному типу поликонденсации более склонны не очень активные мономеры (k не очень велико), а уменьшение концентрации мономеров также будет способствовать «объемному» течению процесса в капле.

Установлено, что коэффициент D^* для гетерогенных систем «жидкость — жидкость» пропорционален коэффициенту распределения $K_{\text{распр}}$:

$$D^* \sim K_{\text{распр}} \sim \frac{c_1}{c_2}, \quad (4.63)$$

где c_1 и c_2 — концентрации реагентов в реакционной и нереакционной фазах соответственно.

Значит, для эмульсионной поликонденсации необходимы системы с большим коэффициентом распределения мономеров между фазами.

Чаще всего эмульсионную поликонденсацию проводят в водно-органических системах, в которых реакционной фазой, как правило, является органическая; следовательно, в ней и должны преимущественно находиться исходные реагенты. В случае если один из них хорошо растворим в водной фазе, его концентрацию в ней понижают введением высаливателей (NH_4Cl , NaCl , MgCl_2) или щелочей, образующих соли при нейтрализации кислого побочного продукта (HCl). Применение высаливателей необходимо в случае смешивающихся с водой органических растворителей: двухфазная система тогда состоит из водного раствора высаливателя и раствора реагентов в органической фазе.

Основными критериями для отнесения процесса взаимодействия двух мономеров к эмульсионной поликонденсации являются:

- возрастание молекулярной массы с увеличением глубины превращения функциональных групп, т.е. подчинение процесса



зависимости (4.24), характерной для поликонденсации в расплаве и в растворе;

- зависимость молекулярной массы от соотношения реагирующих функциональных групп, т.е. подчинение уравнению (4.40), которое графически представлено на рис. 4.8 и 4.9.

Влияние различных факторов на процесс эмульсионной поликонденсации. Влияние продолжительности процессов, соотношения мономеров и примесей монофункциональных соединений в эмульсионной поликонденсации такое же, как и при осуществлении процесса в растворе: молекулярная масса полимера возрастает с увеличением его выхода (продолжительности процесса) и уменьшается при использовании избытка одного из мономеров или наличия монофункционального соединения.

Температура. Повышение температуры, как правило, способствует уменьшению длины образующихся цепей за счет интенсификации побочных реакций (обычно — гидролиза хлорангидридных групп). Однако в случаях улучшения растворимости мономера в органической форме с повышением температуры молекулярная масса может и повышаться.

Перемешивание. Интенсивное перемешивание при эмульсионной полимеризации способствует образованию более высокомолекулярного полимера вследствие интенсификации массопереноса из водной фазы в органическую, где протекает основной процесс роста макромолекул.

Высаливатели и акцепторы. Высаливатели (хорошо растворимые в воде неорганические соли) применяют для увеличения коэффициента распределения водорастворимого мономера в органической фазе и для регулирования состава фаз, особенно на основе взаимосмешивающихся жидкостей. Акцептор необходим для связывания выделяющегося HCl , который в случае использования диаминов блокирует аминогруппы по реакции $\sim\text{RNH}_2 + \text{HCl} \rightarrow \sim\text{RNH}_2 \cdot \text{HCl}$. Во многих случаях роль высаливателя и акцептора может играть одно и то же соединение, например Na_2CO_3 . Как следует из рассмотрения примера синтеза полиарилата эмульсионной поликонденсации *Na*-бисфенолята дифенилпропана со смесью дихлорангидридов изо- и терефталевой кислот в системе «вода — тетрагидрофуран» (рис. 4.28), в случае отсутствия высаливателя (гомогенная поликонденсация в среде бинарного растворителя) молекулярная масса образующегося полимера относительно невысока (точка на оси ординат на рис. 4.28). Применение высаливателей приводит к возрастанию длины образующихся цепей, причем до значительной концентрации высаливателя в водной фазе зависимость логарифмической

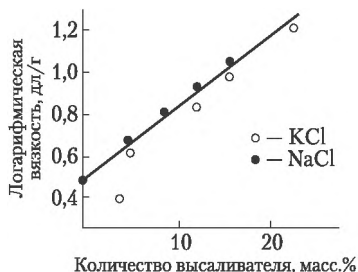


Рис. 4.28. Изменение логарифмической вязкости полимера в зависимости от исходной концентрации высаливателя при эмульсионной поликонденсации Na бисфенолята дифенилолпропана со смесью дихлорангидридов изо- и терефталевой кислот в системе «тетрагидрофуран — вода»

вязкости раствора полимера от концентрации соли имеет прямолинейный характер.

Существенную роль играют также природа и количество акцептора, что иллюстрируют приведенные в табл. 4.10 данные по эмульсионному синтезу поли-*м*-фениленизофталамида.

Таблица 4.10

Логарифмическая вязкость поли-*м*-фениленизофталамида при эмульсионном синтезе в различных системах и с разными акцепторами, дл/г

Система	Значения η_{lg} , дл/г, при акцептировании:		
	NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃	NaOH
Тетрагидрофуран — вода	—	1,29	1,04
Циклогексанон — вода	1,27	1,26	0,35

Как можно отметить, лучшие результаты получаются при использовании акцептора «средней силы» (Na₂CO₃), который обладает сильным высаливающим действием и способствует расслоению системы на две фазы. Следовательно, основное достоинство эмульсионной поликонденсации (на примере взаимодействия дихлорангидридов дикарбоновых кислот с диаминами или диолами) — это разделение реакционной среды на две функциональные зоны. Первая зона — реакционная (органическая) фаза, в которой протекает основная реакция роста цепей и в которой условия для побочных реакций неблагоприятны. Вторая зона — нереакционная (водная) фаза, в которой основная реакция не идет, но успешно осуществляется вторичная реакция — нейтрализация побочного продукта.



Природа органической фазы играет очень важную роль в эмульсионной поликонденсации: для образования высокомолекулярного полимера он должен быть растворим или хорошо набухать в органической фазе. Если скорость основной реакции высока, то, как и при поликонденсации в растворе, высокомолекулярный продукт может образоваться и в органической среде, не растворяющей или плохо растворяющей образующийся полимер. Наличие воды в органической фазе по-разному влияет на процесс: в случае синтеза полиамидов присутствие в органической фазе некоторого количества воды улучшает растворяющую способность среды и благоприятствует формированию более длинноцепных макромолекул; в то же время при синтезе полиарилатов в системе «тетрагидрофуран — вода — NaOH — NaCl» удельная вязкость полимеров понижается при увеличении содержания воды в органической фазе. В последнем случае растворяющая способность реакционной фазы понижается из-за присутствия в ней воды.

Побочные реакции. В эмульсионной поликонденсации основной побочной реакцией является гидролиз исходных дихлорангидридов дикарбоновых кислот: именно интенсивностью этой реакции чаще всего и определяется молекулярная масса конечного полимера. Другой побочной реакцией может быть взаимодействие дихлорангидридов с растворителем, например с тетрагидрофураном или циклогексаном.

Обратимые процессы в эмульсионной поликонденсации. Рассмотренные выше примеры эмульсионной поликонденсации являются необратимыми (значение константы равновесия K_p велико). Однако этим способом можно осуществлять и обратимую поликонденсацию. Так, завершающую стадию синтеза полиэтилентерефталата можно проводить в эмульсии в кремнийорганической жидкости при высоких температурах. Проведение обратимой поликонденсации таким образом имеет ряд преимуществ: реакционная фаза отделена от атмосферы, что исключает побочные реакции окисления; значительно облегчены перемешивание и теплообмен; образуется полимер более высокой молекулярной массы.

Эти и другие преимущества эмульсионной поликонденсации делают ее весьма перспективной для промышленного использования, хотя в этом случае возникают проблемы с регенерацией и очисткой растворителей.

4.3.4. Межфазная поликонденсация

Межфазной называют поликонденсацию в гетерогенных системах, при которой процесс имеет не объемный (эмульсионный), а поверхностный характер: реакционная зона локализована на



границе раздела фаз или вблизи нее. При поликонденсации в гетерогенных двухфазных системах процесс может протекать в слое (части) реакционной зоны (внутренняя диффузионная область), собственно на границе раздела фаз (внешняя кинетическая область) или на части поверхности раздела фаз, лимитируемой диффузией мономеров в нереакционной зоне (внешняя диффузионная область). Наиболее часто в межфазной поликонденсации встречаются первые два варианта; поликонденсация на границе раздела, лимитируемая внешней диффузией, пока не обнаружена.

При *поликонденсации в слое реакционной зоны* скорость процесса в нем существенно выше скорости диффузии мономеров, т.е. в соответствии с уравнением (4.62) $D^* \ll k[M]$ и мономер не успевает продиффундировать вглубь фазы (к центру капли). Указанное условие достигается при использовании высокореакционных мономеров (дихлорангидриды дикарбоновых кислот), а также мономеров с малым коэффициентом распределения в одной из фаз и диффузионным торможением процесса образующейся на границе раздела полимерной пленкой.

При *поликонденсации собственно на границе раздела* исходные мономеры, как правило, нерастворимы в противоположных фазах, а скорость реакции в одной из фаз очень велика. В этом случае слой реакционной зоны настолько тонок, что не может считаться объемным; большое значение при этом имеют поверхностные (адсорбционные) свойства мономеров. Этот случай чаще реализуется при поликонденсации на границе раздела фаз «жидкость — газ», хотя вполне возможен и в системах «жидкость — жидкость».

Межфазная поликонденсация в системах «жидкость — газ». Эти системы более просты, так как газовая фаза не является реакционной. При этом способе поликонденсации пары одного мономера (обычно в смеси с инертным газом или воздухом) контактируют с раствором другого мономера. Контакт обычно осуществляют продуванием потока паров одного мономера через слой раствора другого мономера, причем в зависимости от скорости потока газовой фазы реализуется пузырьковый или пенный режим. Полимер образуется практически сразу, обволакивая пленкой пузырек газа, проходящего через слой жидкости. При выходе пузырька газообразного реагента из жидкости пленка рвется.

Природа растворителя имеет важное значение для процессов поликонденсации на границе раздела фаз «жидкость — газ», определяя место течения основной реакции полимерообразования. Если жидкая фаза практически не растворяет газообразный мономер и образующийся полимер, то процесс имеет исключительно межфазный характер, при этом повышению молекулярной массы



полимера способствует его набухание в жидкой среде. Когда мономер из газовой фазы или олигомеры растворимы в жидкой фазе и поступают в ее объем, поликонденсация в этой фазе идет при избытке находящегося в ней второго мономера, что способствует образованию низкомолекулярных продуктов. Следовательно, для получения более высокомолекулярных продуктов необходимо подавлять реакцию в объеме жидкой фазы, что достигается двумя способами: использованием нерастворимых в жидкой среде мономеров, подаваемых с газовой фазой; исключением из реакции роста цепей мономера, поступившего из газовой фазы в жидкую, путем его побочного превращения. Например, при поликонденсации газообразного оксалилхлорида с растворами гексаметилендиамина в различных растворителях (рис. 4.29) большинство органических растворителей частично или полностью растворяют оксалилхлорид и рост цепей происходит в объеме жидкой фазы при избытке диамина — приведенная вязкость полигексаметиленоксалиламида относительно невелика. Вода не растворяет оксалилхлорид, а при его поступлении в водную фазу он быстро гидролизует, поэтому рост цепей идет только на границе раздела, что способствует образованию полиамида с максимальной молекулярной массой. Диметилформамид также способен к побочному взаимодействию с оксалилхлоридом. Следует, однако, иметь в виду, что побочные реакции мономера в жидкой фазе уменьшают общий выход полимера — он минимален при использовании воды и диметилформамида.

Образование высокомолекулярных продуктов при низком выходе полимера показывает, что процесс не подчиняется зависимости (4.24); это является первой характерной особенностью межфазных процессов поликонденсации.

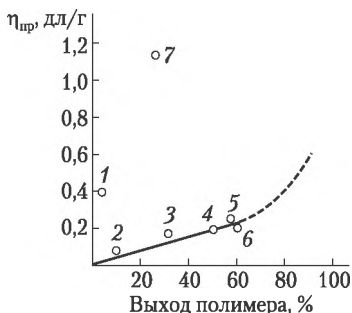
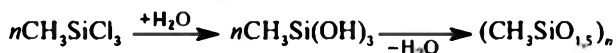


Рис. 4.29. Зависимость приведенной вязкости от выхода при поликонденсации гексаметилендиамина (жидкая фаза) с оксалилхлоридом (газовая фаза):

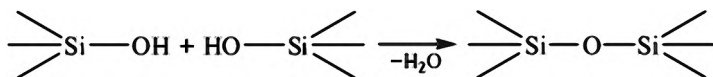
1 — диметилформамид; 2 — *n*-бутанол; 3 — дибутиловый эфир; 4 — нитробензол; 5 — *n*-октан; 6 — хлорбензол; 7 — вода

Предпочтительность воды как жидкой фазы при поликонденсации на границе «жидкость — газ» определяется еще и тем, что она хорошо растворяет побочные низкомолекулярные продукты реакции (HCl, NaCl, дигидрохлориды диаминов), облегчая их отвод из реакционной зоны и способствуя образованию более высокомолекулярных полимеров.

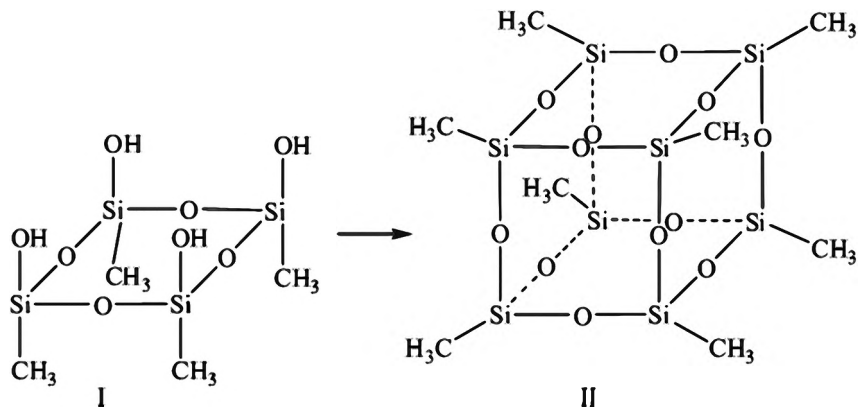
Специфическим случаем поликонденсации на границе фаз «жидкость — газ» является гидролитическая поликонденсация органохлорсиланов, в частности наиболее активного из них трехфункционального метилтрихлорсилана:



При контакте паров этого мономера с водной фазой происходят быстрый гидролиз и образование растворимых в воде $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_3$ и продуктов его начальной конденсации. Поскольку в этом случае вопрос о соотношении мономеров не имеет значения, так как в водном растворе идет только процесс гомофункциональной поликонденсации:



строение конечных продуктов определяется исключительно строением исходных «молекулярных заготовок», сформировавшихся на начальных стадиях при гидролизе мономера на границе раздела фаз. Образование в определенных условиях с выходом до 80% кубического октамера $(\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5})_8$ — октаметилциклосилсесквиоксана (II), свидетельствует в пользу того, что указанными «заготовками» могут быть молекулы *цис*-тетрагидрокситетраметилциклотетрасилоксана (I):



Преимущественному образованию соединения I способствует поверхностная ориентация гидрофильных (ОН-группы) и гидрофобных (СН₃-группы) фрагментов. Необычность этого процесса состоит еще и в том, что вторым реагентом здесь является жидкая среда — вода. Характерным является и то обстоятельство, что при простом смешении воды с СН₃SiCl₃ или раствором последнего в органическом растворителе наблюдается быстрое образование геля трехмерного полимера.

Поликонденсацию на границе раздела фаз «жидкость — газ» чаще используют для синтеза полиамидов на основе растворимых в воде диаминов и нерастворимых в ней дихлорангидридов дикарбоновых кислот. Рассмотрим некоторые закономерности для поликонденсации этих мономеров на границе раздела фаз «жидкость — газ».

К мономерам, применяемым при поликонденсации в системах «жидкость — газ», предъявляются следующие требования:

- мономеры должны быть весьма реакционноспособными;
- мономеры из газовой фазы должны быть плохо растворимы в жидкой фазе;
- газообразные мономеры должны иметь значительное давление паров при температуре реакции;
- мономеры должны обладать поверхностно-активными свойствами.

Этим требованиям отвечают в значительной степени такие мономеры для водной фазы, как алифатические и некоторые ароматические диамины, алифатические дитиолы; в газовой фазе чаще применяют оксалилфторид, оксалилхлорид, дихлорангидриды перфторированных кислот, фосген, тиофосген и некоторые другие.

Температура. Повышение температуры при поликонденсации на границе раздела «жидкость — газ» приводит, как правило, к увеличению выхода и молекулярной массы полимера. При поликонденсации гексаметилендиамина и оксалилхлорида (рис. 4.30) повышение температуры приводит к следующим факторам:

- понижению растворимости газообразного мономера в водной фазе, что способствует уменьшению доли реакций гидролиза хлорангидридных групп;
- увеличению времени существования растущих цепей в набухом состоянии, что благоприятствует их росту;
- изменению концентрации мономера в газовой фазе.

Соотношение мономеров и их концентрация. Зависимость выхода и вязкости (молекулярной массы) полимера при поликонденсации на границе раздела «жидкость — газ» выражается кривой с максимумом, причем максимум соответствует соотно-



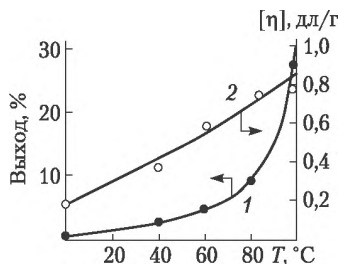


Рис. 4.30. Зависимость выхода (1) и характеристической вязкости (2) от температуры поликонденсации гексаметилендиамина (водная фаза) и оксалилхлорида (газовая фаза)

шению диамин (водная фаза) : дихлорангидрид (газовая фаза) = = 30 : 80. Особенностью процесса является то, что он проходит при изменяющемся соотношении мономеров (количество мономера в водном растворе постоянно уменьшается), хотя в принципе возможно поддержание его постоянным, например при постоянной скорости дозирования водного раствора и газовой фазы в смесительное устройство.

Межфазная поликонденсация в системах «жидкость — жидкость». Сущность межфазной конденсации заключается в том, что процесс протекает на поверхности раздела жидких фаз, каждая из которых содержит один из мономеров, или в части объемов фаз, прилегающих к границе раздела. Простейший вариант такой поликонденсации схематически представлен на рис. 4.31 на примере взаимодействия дихлорангидрида дикарбоновой кислоты (раствор в органическом растворителе) и диамина (водный раствор).

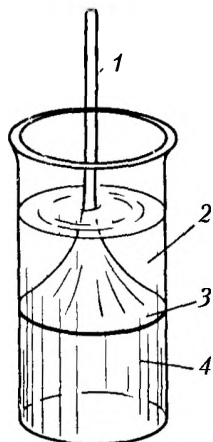


Рис. 4.31. Межфазная поликонденсация дихлорангидрида дикарбоновой кислоты с диамином:

1 — сплюснутая пленка; 2 — раствор диамина в воде;
3 — полимерная пленка, образующаяся на границе раздела фаз; 4 — раствор дихлорангидрида в органическом растворителе

ния при комнатной температуре на границе раздела образуется полимерная пленка; осторожным вытягиванием пленки можно продолжать процесс до исчерпания мономеров в обеих фазах.

Для локализации реакционной зоны вблизи или на поверхности раздела фаз скорости реакции образования макромолекул должны быть большими, а процессы массопереноса мономеров из каждой фазы в зону реакции должны быть медленными. В наибольшей степени удовлетворяют этим критериям системы «дихлорангидрид дикарбоновой кислоты — диамин», константы скорости реакции которых при обычной температуре равны 10^4 – 10^5 л/(моль·с). Малая скорость диффузии обеспечивается тормозящим действием образующейся полимерной пленки и малым коэффициентом распределения мономеров между фазами. Так, коэффициент распределения гексаметилендиамина или *n*-фенилендиамина между водой и органическими растворителями находится в пределах 0,03–0,80 (при эмульсионной — 5–180).

Поликонденсацию можно проводить на границе раздела фаз, образованных двумя органическими жидкостями, однако в подавляющем большинстве случаев в качестве одной из фаз используют воду.

Как и при поликонденсации, на границе фаз «жидкость — газ» вода хорошо растворяет некоторые мономеры (диамины, бисфенолы, акцепторы), низкомолекулярные продукты реакции (соли) и вследствие высокой полярности способствует ускорению основной реакции полимерообразования.

Влияние природы органического растворителя. Установлено, что для образования высокомолекулярного полимера необходимо его набухание в органической среде, при этом чем выше скорость основной реакции, тем меньше может быть набухаемость. В случае очень быстрых реакций при поликонденсации в системе «вода — несмешивающаяся с ней органическая жидкость» молекулярная масса полимера не зависит от природы органической фазы. Степень набухания полимерной пленки определяет также скорость диффузии через нее мономера, однако этот фактор влияет лишь при осуществлении процесса в статических условиях (см. рис. 4.31). Поликонденсацию на границе фаз двух несмешивающихся жидкостей для увеличения поверхности раздела и уменьшения продолжительности синтеза чаще проводят при интенсивном перемешивании. В этих условиях происходят «срыв» образующейся пленки с границы раздела и ее постоянное возобновление, поэтому влияние набухающей способности органической фазы по отношению к образующемуся полимеру может быть незначительным.



Рассмотрим некоторые закономерности поликонденсации на границе фаз «жидкость — жидкость», относящиеся к процессам при интенсивном перемешивании (поликонденсация в статических условиях, как показано на рис. 4.31, имеет лишь научный или демонстрационный характер).

Зависимость «молекулярная масса — глубина превращения» при поликонденсации на границе фаз «жидкость — жидкость» (в отличие от процессов в расплаве, растворе и эмульсии) не однозначна. Как и в процессах на границе раздела «жидкость — газ», в системе двух несмешивающихся жидкостей возможно получение высокомолекулярного полимера при малом его выходе. В некоторых случаях наблюдается даже уменьшение вязкости полимера с повышением его выхода; это становится возможным тогда, когда побочная реакция гидролиза функциональных групп (например, хлорангидридных в случае дихлорангидридов дикарбоновых кислот) протекает быстрее у мономера, нежели у такой же группы, расположенной на конце цепи.

Примеси монофункциональных соединений при поликонденсации в системах двух несмешивающихся жидкостей уменьшают молекулярную массу тем в большей степени, чем лучше они растворимы в реакционной фазе.

Соотношение мономеров. При варьировании соотношения мономеров путем изменения объемов фаз (исходная концентрация мономеров в каждой фазе постоянна) молекулярная масса образующегося полимера не изменяется (рис. 4.32), что свидетельствует о поверхностном характере процесса.

Если же изменять соотношения мономеров путем варьирования их концентраций в фазах (при постоянном объеме фаз),



Рис. 4.32. Влияние соотношения исходных мономеров (варьирование объемов фаз) на молекулярную массу полигексаметиленадипамида, синтезируемого межфазной поликонденсацией на границе раздела фаз «жидкость — жидкость»

то наблюдается изменение молекулярной массы полимера, но не так, как при поликонденсации в гомогенных системах. Здесь проявляются следующие особенности:

- изменение молекулярной массы начинается при больших (десятки и сотни процентов) отклонениях концентрации мономеров в фазах от оптимальной;
- максимальной молекулярной массе соответствует неэквивалентное соотношение мономеров;
- ветви кривой зависимости молекулярной массы полимера от избытка мономеров имеют ярко выраженный несимметричный характер.

На примере систем «диамин — дихлорангидрид дикарбоновой кислоты» установлено, что каждой концентрации мономера в одной фазе соответствует оптимальная концентрация второго мономера в другой фазе. Так, при поликонденсации гексаметилендиамина (водная фаза) и дихлорангидрида себаценовой кислоты (CCl_4) при концентрации диамина в воде 0,10 моль/л оптимальная концентрация дихлорангидрида в CCl_4 , соответствующая образованию наиболее высокомолекулярного полимера, составляет 0,015 моль/л; для концентрации диамина 0,40 моль/л — уже 0,060 моль/л. Далее эту зависимость иллюстрирует рис. 4.33: каждому из трех указанных на нем значений концентрации гексаметилендиамина в воде также отвечает оптимальная концентрация дихлорангидрида себаценовой кислоты в CCl_4 , при которой характеристическая вязкость раствора полимера (молекулярная масса) имеет максимальное значение. Значения $[\eta]$ в максимуме

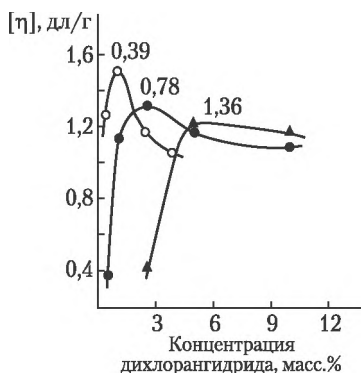


Рис. 4.33. Зависимость характеристической вязкости полигексаметиленсебацамида от концентрации дихлорангидрида себаценовой кислоты в CCl_4 (цифры у кривых — концентрация гексаметилендиамина в воде, моль/л)

будут разные для разных исходных концентраций диамина и дихлорангидрида. Следовательно,

$$\beta = \frac{[\text{ДХА}]_{\text{М}}}{[\text{ДА}]_{\text{М}}} = \text{const},$$

где $[\text{ДХА}]_{\text{М}}$ и $[\text{ДА}]_{\text{М}}$ — концентрации, соответственно, дихлорангидрида дикарбоновой кислоты и диамина, при которых достигается максимальная молекулярная масса полимера.

Для большинства систем «жидкость — жидкость» константа β равна примерно 5–7.

Температура. Влияние температуры на выход и молекулярную массу полимера, образующегося в гетерофазных системах «жидкость — жидкость», неоднозначно. Чаще повышение температуры приводит к уменьшению выхода и молекулярной массы полимера в связи с возрастанием доли побочных процессов (например, гидролиз дихлорангидрида). Однако в тех случаях, когда с повышением температуры возрастает набухаемость полимера в органической фазе и этот фактор оказывается превалирующим, возможно и увеличение молекулярной массы полимера.

В табл. 4.11 сопоставлены некоторые характеристики различных процессов поликонденсации, позволяющие относить их к тому или иному типу. Кроме приведенных в табл. 4.11 характеристик для этого также часто используют другие приемы: анализ

Таблица 4.11

Некоторые характеристики различных способов поликонденсации для синтеза полиамидов на основе диаминов и дихлорангидридов дикарбоновых кислот

Реакционная система	Место протекания реакции	Характеристики процесса		
		$K_p = \frac{c_{\text{орг}}}{c_{\text{води}}}$	β	$\frac{V_p^*}{V_{\text{общ}}}$
Жидкость — газ	Поверхность раздела	0,01	40–50	0,1
Жидкость — жидкость (межфазная поликонденсация)	Некоторый объем органической фазы	0,01–1,0	5–7	0,1
Жидкость — жидкость (эмульсионная поликонденсация)	Полный объем органической фазы	10	1,0	0,5–0,9
Гомогенная система (поликонденсация в растворе)	Полный объем системы	—	1,0	1,0

* $V_p/V_{\text{общ}}$ — отношение объема реакционной зоны к общему объему системы.



зависимости «молекулярная масса — выход полимера (глубина превращения)», а также влияние на молекулярную массу соотношения мономеров.

Несмотря на ряд преимуществ гетерофазных методов поликонденсации (эмульсионная, межфазная) — высокую скорость процесса при нормальной или умеренной температуре и возможность синтеза высокомолекулярных полимеров, — эти методы имеют и ряд недостатков:

- необходимость использования гидролитически неустойчивых дихлорангидридов дикарбоновых или сульфокислот: появляются дополнительные стадии синтеза и очистки дихлорангидридов из исходных кислот, требуются более жесткие условия хранения (защита от влаги воздуха);
- использование избытка трудно регенерируемого одного из реагентов (например, 5—7-кратного избытка дихлорангидрида при межфазной поликонденсации с диаминами);
- наличие значительных объемов сточных вод и необходимость регенерации растворителей или их смесей.

Выбор конкретного метода производства полимера на основе ступенчатой реакции его синтеза обычно связан с экономическими и экологическими факторами.

4.3.5. Твердофазная поликонденсация

При проведении поликонденсации в твердой фазе мономер или олигомер нагревают в течение длительного времени при повышенных температурах, но ниже температуры плавления полимера (иногда и мономера). Поликонденсацию осуществляют в интервале температур 150—400°С; повышенная температура необходима для сообщения необходимой амплитуды колебания молекулам реагентов, чтобы их реакционные центры могли сблизиться и прореагировать. В связи с определяющим влиянием диффузионного фактора для поликонденсации в твердой фазе более пригодны мономеры типа $a-b$, так как в случае гетеромономеров $a-a$ и $b-b$ взаимные контакты их функциональных групп в твердой фазе затруднены. В зависимости от природы реагентов и температуры различают следующие разновидности твердофазной поликонденсации:

- собственно поликонденсация в твердой фазе, т.е. при температурах ниже температур плавления как мономера, так и полимера; в этом случае на протяжении всего процесса подвижность всех реагирующих молекул ограничена;
- поликонденсация олигомеров в твердой фазе, т.е. при температурах выше температуры плавления мономера, но ниже темпе-



ратуры размягчения или плавления полимера; в этом случае начальная стадия процесса протекает в расплаве, а твердофазной является вторая стадия — поликонденсация олигомеров; часто этот процесс осуществляют в твердых смесях, которым придана форма будущего изделия (так называемое реакционное формование);

- трехмерная поликонденсация, особенно на глубоких стадиях, также может рассматриваться как твердофазная, так как реакционные центры оказываются закрепленными в малоподвижной полимерной сетке;

- линейная полициклизация, например при образовании полигетероариленов, также может представлять собой разновидность твердофазной поликонденсации.

Твердофазная поликонденсация мономеров — типичный вариант поликонденсации в твердой фазе, в которой наиболее ярко проявляются все особенности этого метода ступенчатого синтеза полимеров. В качестве мономеров здесь наиболее часто используют алифатические аминокислоты, соли аминов и дикарбоновых кислот, твердые смеси дихлорангидридов дикарбоновых кислот и диаминов, реже производные оксикислот (например, *n*-ацетоксибензойную кислоту). Из сопоставления температур начала реакции в твердой фазе некоторых солей гексаметилендиамина и дикарбоновых кислот (табл. 4.12), температур плавления мономеров и полимеров можно сделать вывод, что реакция начинается значительно ниже температуры плавления мономеров, однако для осуществления ее с приемлемой скоростью процесс проводят на 5—20°С ниже температуры плавления мономера.

При твердофазной поликонденсации аминопеларгоновой кислоты $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$ при различных температурах (рис. 4.34) может быть достигнута высокая степень превращения; при этом кинетические кривые имеют типичный для многих твердофазных процессов S-образный характер. Реакции поликонденсации в твердой фазе протекают значительно медленнее, чем в расплаве

Таблица 4.12

Температура начала поликонденсации некоторых солей гексаметилендиамина в твердой фазе

Соль гексаметилендиамина и кислоты	Температура, °С		
	начала реакции	плавления мономера (соли)	плавления полимера
Тиодивалериановой	152	171	—
Адипиновой	170	195	260
Терефталевой	235	280	360

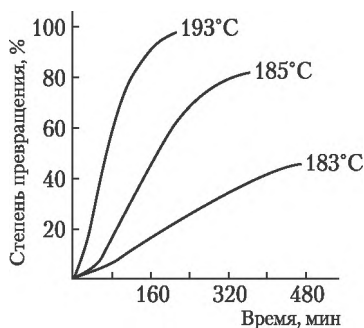


Рис. 4.34. Кинетические кривые поликонденсации в твердой фазе аминокепларгоновой кислоты $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$

и в растворе, но при этом характеризуются более высокими значениями энергии активации. В качестве иллюстрации в табл. 4.13 сопоставлены энергии активации поликонденсации некоторых алифатических аминокислот в расплаве и в твердой фазе.

Считают, что энергии активации поликонденсации в твердой фазе — эффективные величины, включающие собственно энергию активации химического взаимодействия, а также температурные коэффициенты увеличения подвижности реакционных центров и увеличения поверхности раздела «мономер — полимер».

Удаление побочного низкомолекулярного продукта реакции (вакуум, использование более дисперсных порошков) способствует увеличению молекулярной массы образующихся при твердофазной поликонденсации полимеров. Аналогично другим методам осуществления поликонденсации нарушение эквимольного соотношения мономеров или введение примесей монофункциональных соединений понижает молекулярную массу полимеров.

Твердофазная поликонденсация олигомеров — процесс, протекающий при температуре выше температуры плавления мономеров, но ниже температуры плавления (размягчения) полимеров. Такие ситуации возникают в тех случаях поликонденсации

Таблица 4.13

Энергии активации поликонденсации некоторых алифатических аминокислот в расплаве и в твердой фазе, кДж/моль

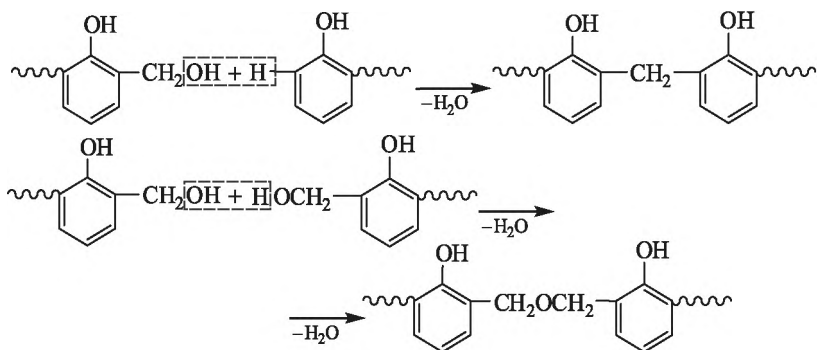
Поликонденсация	Кислота		
	аминоэнантовая $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	аминокепларгоновая $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	аминоундекановая $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$
В расплаве	180	160	—
В твердой фазе	400	750	250

Рис. 4.35. Зависимость молекулярной массы полиэтилентерефталата от размера частиц олигомера, используемого для твердофазной поликонденсации

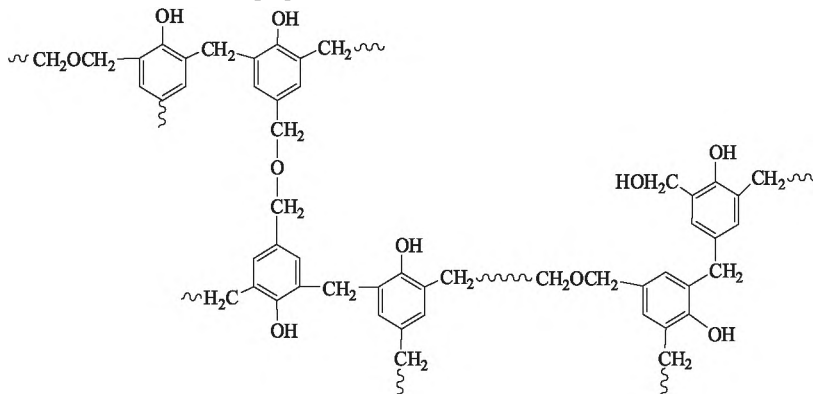
в твердой фазе, от соотношения функциональных групп и примесей монофункциональных соединений такая же, как и при поликонденсации в расплаве или в растворе.

Разновидностью твердофазной поликонденсации олигомеров является так называемое реакционное формование: из олигомеров формируют изделие и осуществляют поликонденсацию непосредственно в изделии. Так, из гексаметилендиизоцианата и тетраметилэтиленгликоля взаимодействием при 172°C в течение 10 мин получают полиуретановый олигомер, из расплава которого формируют первичные волокна. После осуществления второй стадии — пропускания через термокамеру с температурой $200\text{--}250^{\circ}\text{C}$ в течение 1 мин — прочность волокон за счет протекания дальнейших процессов поликонденсации возрастает в 8 раз.

Глубокие стадии трехмерной поликонденсации являют собой еще один тип твердофазных процессов ступенчатого роста цепей, когда подвижность реакционных центров ограничена формирующейся трехмерной сеткой. Наиболее характерным примером могут быть процессы образования и отверждения фенолоформальдегидных олигомеров. Так, на первой стадии взаимодействия фенола и избытка формальдегида в присутствии основных катализаторов (см. схемы на с. 384) образуется смесь одно-, двух- и полиядерных метилолфенолов: *орто*- и *пара*-метилолфенолы, *пара*- и *орто*-диметилолфенолы, триметилолфенол, диоксифенилметилены с различным расположением OH-групп и их метилольные производные, а также метилольные соединения с 3, 4, 5 и более ядрами фенола в молекуле. Смеси этих соединений, сохраняющие способность плавиться и растворяться, называют **резолами**. На второй стадии, перед которой резолы нейтрализуют или даже слегка подкисляют, в процессе нагревания протекают реакции конденсации с участием метилольных групп:

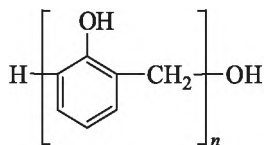


В результате образуется трехмерный продукт, в котором фенольные циклы оказываются соединенными между собой метиленовыми и метиленэфирными связями:



Соотношение между метиленовыми и метиленэфирными связями определяется условиями процесса; так, с повышением температуры доля последних уменьшается. Естественно, что завершающие стадии отверждения фенолоформальдегидных олигомеров протекают в условиях ограниченной диффузионной подвижности функциональных групп и процесс никогда полностью не завершается.

В случае кислотного катализа реакции избытка фенола с формальдегидом вначале образуются и выпадают из водного раствора линейные метиленфенольные олигомеры



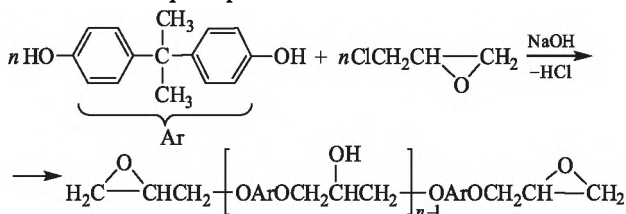
($n = 5 \div 10$), называемые **новолаками**.

Отверждение новолаков проводят нагреванием их смеси с веществами — донорами формальдегида — гексаметиленetetрамин (уротропином) или олигомерным полиформальдегидом (параформом). При плавлении твердой смеси новолака и отвердителя происходят образование и последующая поликонденсация метиленфенольных производных олигометиленфенолов с образованием трехмерной структуры приведенного выше типа. И в этом случае на глубоких стадиях поликонденсация идет в твердой фазе образовавшегося трехмерного полимера и лимитируется подвижностью функциональных групп, т.е. носит диффузионный характер.

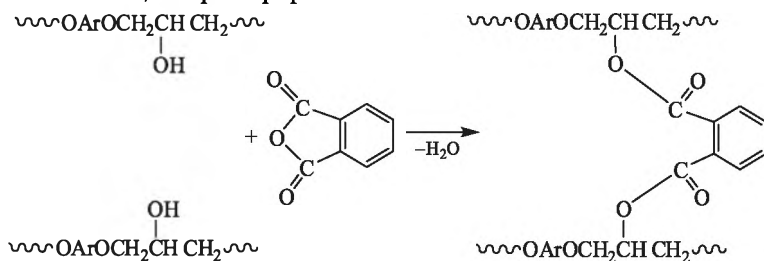
Синтез фенолоформальдегидных олигомеров — неравновесная по природе реакция конденсации, протекающая на первой стадии

в водном растворе с последующим выпадением олигомера (резола или новолака) в осадок. Вторая стадия — формирование сетчатой трехмерной структуры — начинается в расплаве, а завершается в твердой фазе. Обычно вторую стадию проводят в присутствии различных добавок (наполнители, модификаторы) непосредственно в форме для изделия (прессование, литье под давлением).

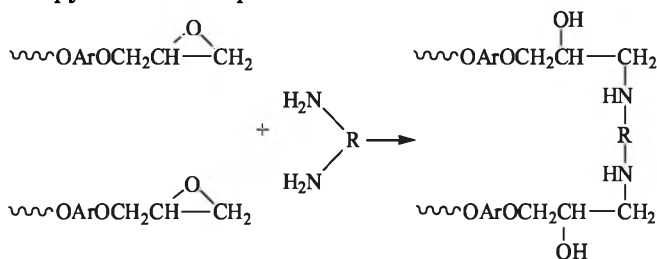
Такое разделение процесса — синтез олигомера в гомогенных условиях и последующее проведение второй стадии его превращения в трехмерный полимер (отверждение) — чаще всего в составе композиции характерно для многих конденсационных полимеров. Например, основным методом синтеза эпоксидных олигомеров является конденсация водного щелочного раствора дифенилпропана с эпихлоргидрином:



Образующиеся олигомеры могут быть отверждены на второй стадии как по боковым ОН-группам, так и по концевым эпоксидным. В первом случае обычно используют ангидриды дикарбоновых кислот, например фталевый:

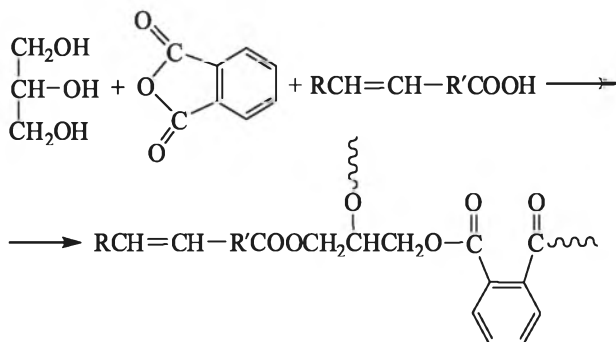


Для отверждения эпоксидных олигомеров по концевым оксирановым группам чаще применяют диамины:



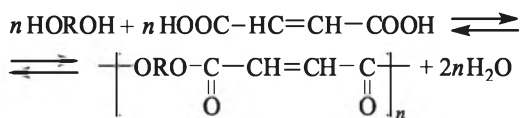
Отверждение эпоксидных олигомеров по концевым эпоксидным группам можно проводить также и путем их полимеризации по ионному механизму (см. п. 3.2.6).

Важным в практическом отношении классом полимеров, получаемых реакцией поликонденсации, являются ненасыщенные сложные полиэфиры, которые могут содержать двойную связь как на конце цепи, так и в составе повторяющегося звена. Так, при поликонденсации глицерина, фталевого ангидрида и ненасыщенной монокарбоновой кислоты образуются олигомеры с двойными связями на концах цепей:



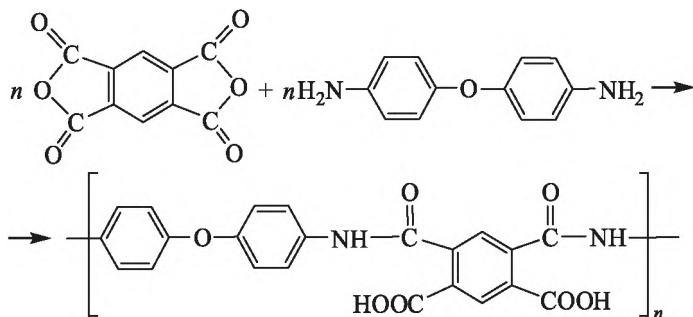
Отверждение таких олигомеров, называемых алкидными смолами, обычно проводят под действием кислорода воздуха.

Ненасыщенные сложные полиэфиры с двойными связями в основной цепи синтезируют поликонденсацией диолов с ненасыщенными дикарбоновыми кислотами — чаще малеиновой или фумаровой:

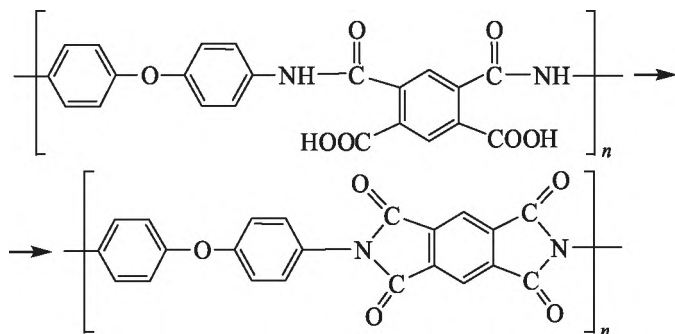


Отверждение этих полиэфиров может быть проведено сополимеризацией с ненасыщенными мономерами. Можно отметить, что вторая стадия образования трехмерного полимера на основе ненасыщенных сложных полиэфиров — цепной процесс.

Линейная полициклизация как разновидность твердофазной поликонденсации может быть представлена лишь условно. Действительно, при поликонденсации в растворе пиромеллитового диангидрида и 4,4'-диаминодифенилоксида на первой стадии образуется полиамидокислота:



На второй стадии поливом из раствора получают пленку полиаминокислоты и проводят ее твердофазную циклизацию с формированием циклоцепных макромолекул полипиромеллитимида:



Специфической особенностью последней реакции является то, что она не приводит к росту длины цепей, а является, по сути, реакцией полимераналогичного превращения (см. гл. 5). Тем не менее как типичная реакция конденсации, протекающая в твердой фазе, на завершающих стадиях она имеет типично диффузионно-лимитируемый характер.

Контрольные вопросы и задания

1. Перечислите основные механизмы реакций ступенчатого роста макромолекул.
2. Напишите в общем виде константу равновесия реакции полиамидирования.
3. Назовите основные стадии поликонденсационного процесса.
4. Что такое вероятностный характер поликонденсации?
5. Напишите уравнение Карозерса.
6. Какие факторы влияют на молекулярную массу полимеров, синтезируемых равновесной поликонденсацией?
7. Перечислите возможные побочные реакции при поликонденсации.



8. Напишите реакции ацидолиза (аминолиза) при синтезе полиэфиров (полиамидов) равновесной поликонденсацией.
9. Назовите разновидности твердофазной поликонденсации.
10. Назовите основные особенности твердофазной поликонденсации.

Литература

1. *Коршак, В. В.* Поликонденсация / В. В. Коршак, Н. М. Козырева. — М. : изд-во МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1984.
2. *Коршак, В. В.* Равновесная поликонденсация / В. В. Коршак, С. В. Виноградова. — М. : Наука, 1968.
3. *Коршак, В. В.* Неравновесная поликонденсация / В. В. Коршак, С. В. Виноградова. — М. : Наука, 1972.
4. *Кочнова, З. А.* Химия и физика высокомолекулярных соединений / З. А. Кочнова. — М. : изд-во РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2008.
5. *Оудиан, Дж.* Основы химии полимеров / Дж. Оудиан. — М. : Мир, 1974.
6. *Пахомов, П. М.* Основы физики и химии полимеров / П. М. Пахомов. — Тверь : изд-во Тверского государственного университета, 2009.
7. *Семчиков, Ю. Д.* Высокомолекулярные соединения / Ю. Д. Семчиков. — Нижний Новгород : изд-во Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского, 2003.
8. *Соколов, Л. Б.* Основы синтеза полимеров методом поликонденсации / Л. Б. Соколов. — М. : Химия, 1979.



Глава 5

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРОВ

По итогам изучения данной главы студенты должны:

знать

- основные отличия реакций на полимерах от аналогичных реакций низкомолекулярных веществ;
- основные эффекты полимераналогичных реакций;
- типы реакций деструкции полимерных молекул;
- основные реакции сшивания макромолекул;
- реакции, протекающие в полимерах при нагревании, окислении и действии излучений;

уметь

- оценивать вклад тех или иных взаимодействий при химических превращениях полимеров;
- выбирать метод повышения или понижения устойчивости полимерных молекул к деструкции;
- выбирать метод сшивания исходя из строения макромолекул;

владеть

- навыками эксперимента по полимераналогичным превращениям;
 - приемами оценки кинетических параметров полимераналогичных превращений.
-

Способность полимеров к химическим превращениям определяется природой связей, образующих основную и боковые цепи макромолекул, а также наличием в их составе тех или иных функциональных групп. Практическая важность этого раздела химии высокомолекулярных соединений обусловлена тремя основными причинами.

1. Возможностью синтеза одного полимера из другого путем химического превращения (синтез поливинилового спирта из поливинилацетата — с. 28, получение полиимидов из полиамидокислот — с. 458), синтезом сополимеров путем химического превращения гомополимеров (например, получение сополимера метилметакрилата и метакриловой кислоты частичным гидролизом полиметилметакрилата), а также возможностью химической модификации полимеров введением в их состав различных ато-



мов или групп (хлорирование или сульфохлорирование полиэтилена).

2. Осуществлением химических превращений в процессе переработки полимеров в изделия (вулканизация каучуков, отверждение полимерных покрытий, получение композиционных материалов).

3. Выявлением возможных условий использования полимеров и материалов на их основе, т.е. необходимостью изучения устойчивости полимеров к воздействию окисления, влажности, излучений или агрессивных сред, а также прогнозированию срока их эксплуатации и продлению его направленными воздействиями (введение стабилизаторов, модифицирующих добавок).

Исследование химических реакций полимеров базируется, с одной стороны, на основных представлениях органической химии о свойствах и превращениях тех или иных функциональных групп и химических связей, а с другой — на учете специфики, которую вносит в эти превращения полимерная природа реагента.

Химические превращения полимеров условно подразделяются на следующие основные типы:

- реакции в боковых или основных цепях макромолекул, не приводящие к изменению их длины (**полимераналогичные превращения**);
- реакции деструкции, сопровождающиеся разрывом макромолекул под действием различных факторов (нагревание, облучение и т.п.) или химических агентов;
- реакции, приводящие к соединению (сшиванию) макромолекул друг с другом с образованием разветвленной или пространственной сетчатой структуры трехмерного полимера.

Условность этого деления химических превращений полимеров состоит в том, что в реальных случаях каждый из указанных трех типов реакций в чистом виде встречается сравнительно редко. Чаще полимераналогичные превращения сопровождаются частичной деструкцией цепей или их сшиванием, а многие процессы идут с одновременной деструкцией и сшиванием макромолекул (например, окисление), причем соотношение этих реакций можно регулировать изменением условий.

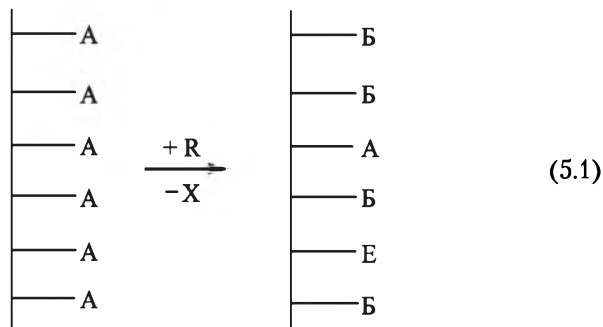
5.1. Полимераналогичные превращения

Впервые термин «полимераналогичные превращения» как химическую реакцию на полимере, протекающую без изменения степени полимеризации, ввел в химию полимеров в 1934 г. Г. Штаудингер. Однако задолго до этого получили значительное



промышленное применение такие полимераналогичные реакции, как нитрование или эферизация целлюлозы.

В общем виде полимераналогичное превращение можно представить схемой

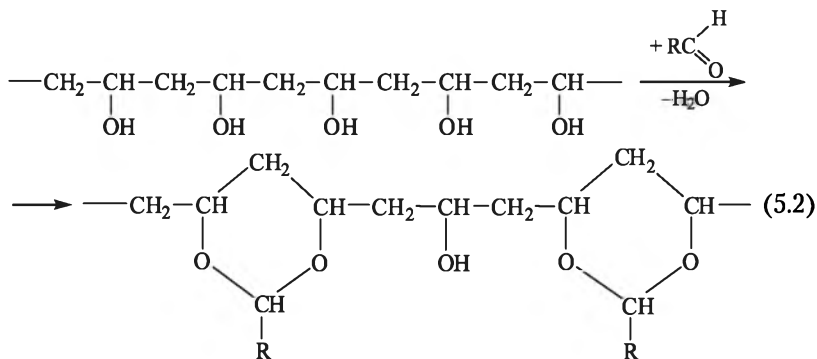


в которой А и Б — исходная и конечная функциональные группы; R — реагент; X — побочный низкомолекулярный продукт реакции; Е — группа, образовавшаяся вследствие побочного превращения.

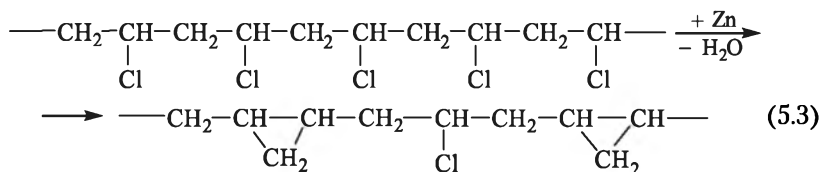
Уже первые исследования полимераналогичных превращений показали, что они существенно отличаются от соответствующих превращений низкомолекулярных веществ.

Так как реакционноспособные группы являются частью макромолекулы, нельзя отделить целевые продукты от исходного вещества, часто не удается достигнуть полного превращения, а побочные реакции протекают на той же макромолекуле.

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

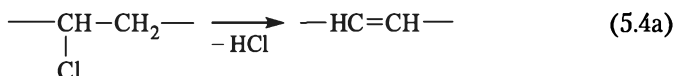


или отщеплении хлора от поливинилхлорида в присутствии цинка:

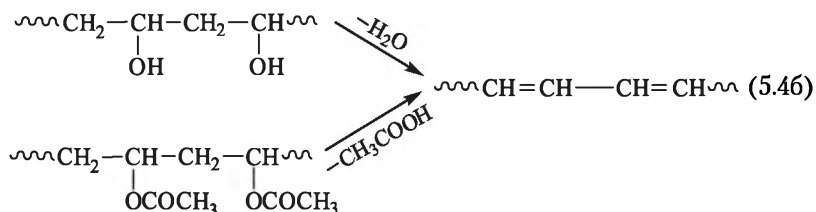


Для таких реакций по расчету П. Флори максимально возможное статистическое превращение составляет 86,5%.

Дегидрохлорирование поливинилхлорида может протекать и путем отщепления HCl от двух соседних атомов углерода с образованием двойной связи:



Однако и при таком течении гидрохлорирования возможно образование изолированных атомов хлора в цепи. Отщепление молекул низкомолекулярных веществ от макромолекул с изменением природы основной цепи характерно и для поливинилового спирта (выделение воды) и поливинилацетата (отщепление уксусной кислоты):



В отличие от основной схемы (5.1) в реакциях (5.4a) и (5.46) макромолекулы не реагируют с низкомолекулярным веществом, а взаимодействуют внутримолекулярно (реагент R в схеме (5.1) отсутствует). Если при таких превращениях длина цепи не изменяется, то их также считают полимераналогичными.

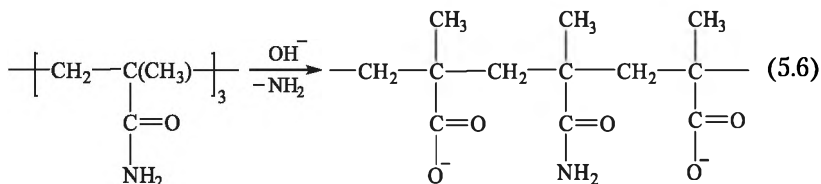
5.1.1. Реакционная способность полимеров

Одним из основных правил полимерной химии является принцип равной реакционной способности функциональных групп в полимерах и низкомолекулярных соединениях. Для соблюдения этого принципа, однако, требуются вполне определенные условия: протекание реакции в достаточно разбавленной среде при полной растворимости исходных, промежуточных и конечных

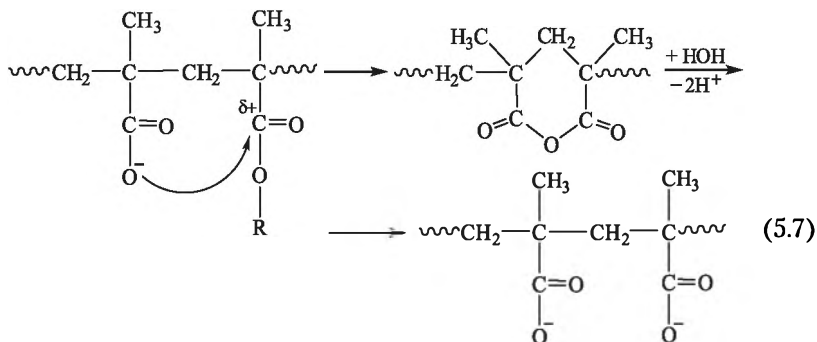
довании щелочного гидролиза поливинилацетата установлено повышение скорости в ряду триад:



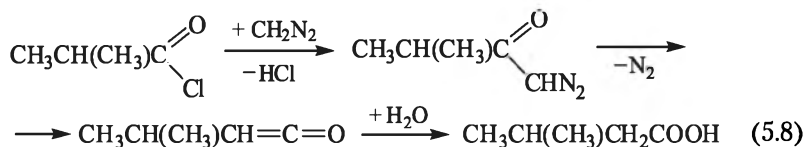
Ацетатная группа, расположенная между двумя ОН-группами, омыляется в 100 раз быстрее, чем находящаяся между двумя ацетатными. Причиной этого является адсорбция каталитически активных ионов OH^- на образующихся гидроксильных группах, что повышает локальную концентрацию щелочи в районе омыляемой группы и ускоряет реакцию. Примером замедляющего влияния соседней группы может служить гидролиз полиметакриламида в сильноосновных средах:



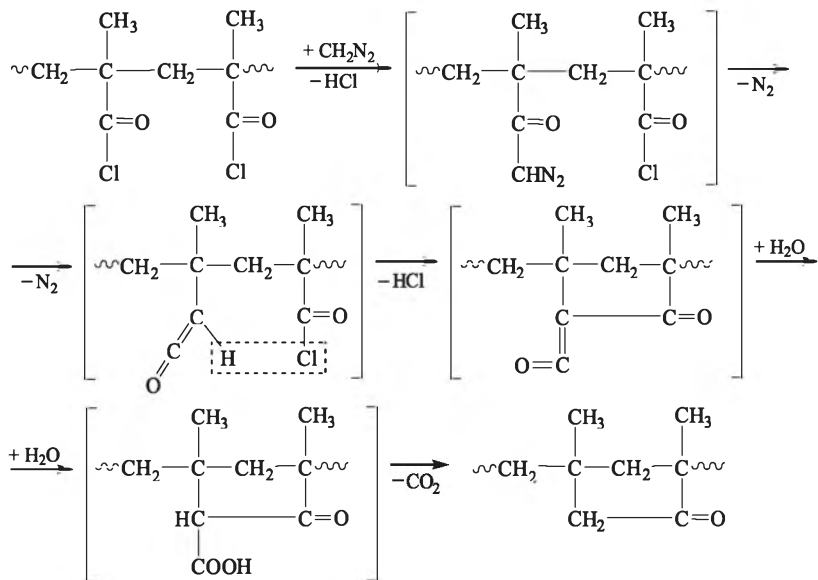
Появление рядом с амидной группой одной и тем более двух карбоксилатных групп препятствует подходу к амидной группе гидроксид-аниона. Степень завершенности этой реакции не превышает 70%. Часто влияние соседних групп проявляется через внутримолекулярные взаимодействия. Так, при омылении ряда алкилметакрилатов вскоре после начала реакции наблюдается явление самоускорения: вслед за первоначальным образованием карбоксилатных анионов гидролиз сложноэфирных групп идет не в результате их атаки гидроксидным ионом, а под действием соседних карбоксилатных анионов, причем гидролиз осуществляется через промежуточные образования ангидридных циклов:



Вследствие влияния соседних групп на реакционный центр могут изменяться и конечные продукты реакции. Так, реакция хлорангидрида изомасляной кислоты с диазометаном приводит в конечном счете к образованию изовалериановой кислоты:



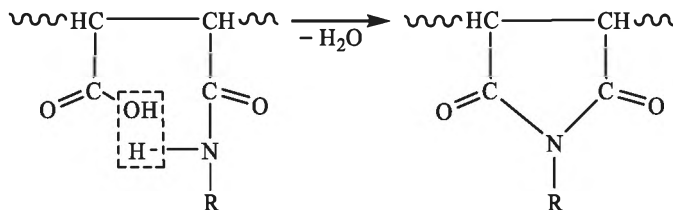
В то же время полимерный аналог указанного хлорангидрида — полихлорангидрид метакриловой кислоты реагирует с диазометаном с образованием циклолинейного поликетона:



В некоторых случаях природа соседней группы не оказывает существенного влияния на скорость полимераналогичного превращения.

Так, скорость циклизации полиамидокислот, образующихся при взаимодействии сополимеров малеинового ангидрида и виниловых мономеров с аминами, не зависит от природы винилового сомономера, т.е. от характера соединенных с малеинамидным остатком звеньев:





Конфигурационный и конформационный эффекты. Характер соединения звеньев в цепи и их пространственное расположение оказывают существенное влияние на скорость и направление полимераналогичного превращения. Многими исследователями установлено, что изотактические полимеры реагируют быстрее синдиотактических или атактических. Так, при кислотном гидролизе меченого по атому углерода метилэфирной группы полиметилметакрилата установлено, что омыление в изотактических последовательностях звеньев происходит в 16 раз быстрее, чем в атактических, и в 43 раза быстрее, чем тех же групп в синдиотактическом окружении. Однако в большинстве случаев соблюдается следующий ряд активности в полимераналогичных реакциях одного и того же полимера: изотактический > синдиотактический > атактический.

Несомненно, что наличие в цепи последовательностей синдиотактических или изотактических звеньев влияет на скорость превращения функциональных групп вместе с рассмотренными выше — доступностью и эффектом соседних групп, — и часто разделить эти три фактора бывает невозможно.

Конформационное состояние также может сказываться как на доступности реакционных центров, так и на возможности сближения реагирующих групп.

В случае гибкоцепных макромолекул доступность для низкомолекулярного реагента их функциональных групп будет в существенной степени зависеть от характера взаимодействия полимера с растворителем. В хороших растворителях разбухание клубков улучшает их проницаемость для низкомолекулярного реагента и повышает скорость реакции. Наоборот, в термодинамически плохих растворителях проникновение реагента в компактные малопроницаемые клубки-глобулы затруднено и скорость реакции может быть значительно ниже. В этом случае на скорость реакции влияет не химическая активность реагирующих групп, а диффузионные ограничения, обусловленные конформационным состоянием высокомолекулярного реагента.

На практике влияние конформационного эффекта прослеживают путем осуществления одного и того же полимераналогично-



го превращения в растворителях, отличающихся по термодинамическому качеству в отношении полимерного субстрата.

Электростатический эффект. Взаимодействие одинаково или различно заряженных групп в цепи может как замедлять, так и ускорять полимераналогичное превращение. В реакции щелочного гидролиза полиакриламида (см. схему (5.6)) электростатическое отталкивание отрицательно заряженными карбоксилатными группами гидроксид-иона способствует замедлению процесса. Этот пример иллюстрирует совместное проявление электростатического эффекта и эффекта соседней группы.

В ряде полимераналогичных превращений появление в цепи одинаково заряженных групп вследствие их взаимного отталкивания приводит к разворачиванию макромолекулярного клубка и облегчает взаимодействие непрореагировавших групп с реагентом. Электростатический эффект в этом случае проявляется через конформационный эффект.

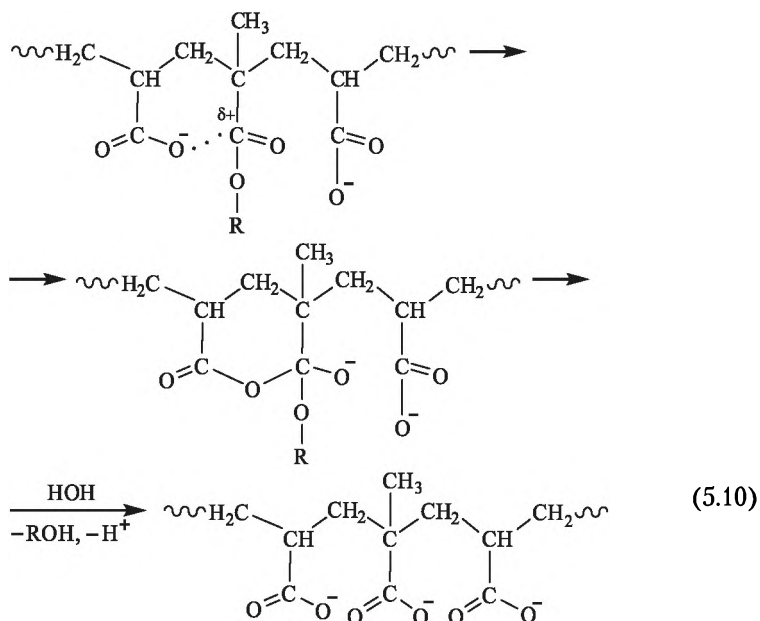
Кооперативный эффект обусловлен вторичными взаимодействиями между участками макромолекул субстрата и фрагментами молекул реагента, не участвующими в основном химическом взаимодействии. Схематически это представляется следующим образом:



Функциональная группа A полимерной цепи является реакционным центром и взаимодействует с функциональной группой M реагента. Одновременно взаимодействуют между собой группа A' полимера и вторая функциональная группа реагента N (это может быть кулоновское взаимодействие разноименно заряженных ионов или диполей, образование водородной связи или гидрофобное взаимодействие). Вторичное взаимодействие между группами A' и N стабилизирует переходное состояние, образованное группами A и M, и ускоряет тем самым основную реакцию. Важное значение имеют кооперативные эффекты в ферментативных процессах. Примером является гидролиз ацетилхолина $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{OH}^-$ в мышечных тканях под действием фермента ацетилхолинэстеразы: при атаке эстеразным фрагментом энзима сложноэфирной связи ацетилхолина образующееся переходное состояние стабилизируется вследствие электростатического взаимодействия положительно заряженного конца моле-

кулы ацетилхолина с отрицательно заряженным участком молекулы фермента — в результате реакция гидролиза протекает практически мгновенно.

Кооперативное взаимодействие может осуществляться и в пределах макромолекулы без участия низкомолекулярного реагента. Так, при гидролизе сополимера акриловой кислоты с пара-нитрофенилметакрилатом при $\text{pH} = 6$ вместо ожидаемого уменьшения скорости из-за электростатических эффектов наблюдалось ее повышение примерно в миллион раз по сравнению с гидролизом низкомолекулярного аналога. Этот эффект обусловлен следующими взаимодействиями ($\text{R} = n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$):



Кооперативное взаимодействие в приведенном процессе проявляется через эффект соседней группы: гидролитическое отщепление группы OR в 6-членном комплексе происходит с чрезвычайно высокой скоростью.

Надмолекулярный (морфологический) эффект проявляется только при гетерогенных полимераналогичных превращениях. В случае аморфного и кристаллического полимеров одинаковой природы более быстро подвергается полимераналогичному превращению аморфный, так как он сильнее набухает в реакционной среде. Ассоциация макромолекул в растворе приводит к уменьшению доступности функциональных групп и к понижению скорости реакции.

Наиболее полно влияние надмолекулярного эффекта проявляется в полимераналогичных превращениях целлюлозы, структура которой существенно зависит от способа обработки. Наиболее активной является вискозная целлюлоза: в результате перевода исходной целлюлозы в растворимый ксантогенат натрия и последующего осаждения в серную кислоту образующееся волокно или пленка вискозной целлюлозы оказываются менее упорядоченными и быстрее подвергаются химическому превращению (например, ацетилированию), чем исходная хлопковая или древесная целлюлоза.

Характерным является и то, что полимераналогичные превращения целлюлозы быстрее происходят в начальный период: диффузия реагента в упорядоченные зоны затруднена, поэтому по мере исчерпания функциональных групп в неупорядоченных зонах скорость реакции уменьшается.

Влияние надмолекулярных эффектов может проявляться также в следующих случаях: при формировании в ходе реакции вторичных структур в виде осадков; при разрушении надмолекулярных структур вследствие набухания и растворения полимера по мере его превращения; при осуществлении процесса в концентрированном растворе, в котором возможно образование ассоциатов макромолекул и надмолекулярных образований.

Эффект негомогенной активности проявляется в побочном связывании низкомолекулярного реагента полимерной матрицей и «исключением» его из основной реакции. Здесь имеется в виду связывание реагента за счет водородных, ионных или диполь-дипольных взаимодействий: реагент оказывается «иммобилизованным» около определенных участков макромолекул и не вступает в основное взаимодействие по функциональным группам. Так, если ангидрид янтарной кислоты реагирует с алифатическим амином со 100%-ной конверсией, то при реакции того же амина с сополимером малеинового ангидрида (эквивалентное соотношение реагентов) не удастся достигнуть количественного превращения из-за частичного связывания амина макромолекулами за счет водородных связей.

Влияние длины цепей и концентрации. При полимераналогичном превращении в растворе часто наблюдаются неравномерности концентрации реагирующих групп по реакционному объему: локальная концентрация функциональных групп полимера внутри макромолекулярных клубков будет выше, чем в среднем по объему раствора. В то же время при затрудненной диффузии низкомолекулярного агента внутрь клубков — особенно в случае, если они компактные (реакция в термодинамически плохом растворителе), — даже в случае эквивалентного соотношения реагентов или избытка низкомолекулярного вещества концентрация по-



следнего внутри клубков окажется меньше средней по реакционному объему. Недостаток одного из реагентов в зоне реакции (внутри клубка) будет влиять как на скорость реакции, так и на возможное строение продуктов превращения.

Аналогично с повышением молекулярной массы подвергаемого превращению полимера размеры клубков и вязкость раствора будут возрастать, что также увеличит диффузионные ограничения и неравномерности в распределении концентрации реагирующих групп.

Некоторые аспекты кинетики полимераналогичных реакций. Влияние многих факторов на протекание полимераналогичных превращений значительно осложняет кинетические исследования реакций на полимерах. Однако они становятся возможными при исключении большинства из рассмотренных выше «полимерных» эффектов. Так, при проведении процесса в разбавленном растворе в Θ - или хорошем растворителе, не способном к специфическому взаимодействию с полимером (сольватация, диполь-дипольное или ионное взаимодействие), и при отсутствии в исходном и образующемся полимерах объемистых или способных к ионизации групп удастся исключить или свести к минимуму почти все рассмотренные выше влияния, кроме эффекта соседних групп. Примерами таких реакций являются процессы гидролиза или этерификации по боковым группам полимеров акрилового ряда. Для таких полимерных реакций академик Н. А. Платэ с сотр. разработали кинетическую модель, хорошо согласующуюся с экспериментальными результатами. В представленном на рис. 5.1 полимераналогичном превращении выделим три различных вида последовательностей исходных (А) и прореагировавших (Б) звеньев: $-AAA-$; $-BAA-$ (или $-AAB-$) и $-BAB-$. Реакционная способность групп А во всех трех триадах различна и характеризуется константами скорости k_0 (нет прореагировавших соседних групп), k_1 (одна прореагировавшая соседняя группа) и k_2 (две прореагировавшие соседние группы).

В случае ускоряющего влияния соседних групп $k_0 < k_1 < k_2$, а при замедлении соблюдается обратное неравенство $k_0 > k_1 > k_2$, графически эти ситуации выражены, соответственно, кривыми 2 и 3 на рис. 5.1.

Для определения доли непрореагировавших к моменту времени t групп А в полимере $P[A]$ Н. А. Платэ и сотр. предложили следующее уравнение:

$$P[A] = \exp(-k_2 t) \{ 2(k_2 - k_1) \exp X \int \exp(k_2 - 2k_1)t \exp[Y \exp(-k_0 t)] dt + \\ + (2k_1 - k_0 - k_2) \exp X \int \exp(k_2 - k_0 - 2k_1)t \exp[Y \exp(-k_0 t)] dt + C \}, \quad (5.11)$$

в котором C — константа; $Y = 2(k_0 - k_1)/k_0$; $X = 2(k_1 - k_0)/k_0$.



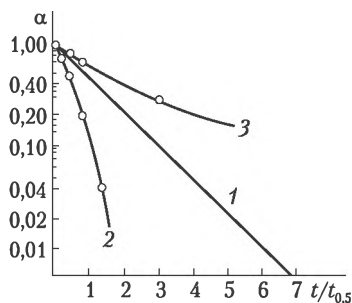


Рис. 5.1. Зависимость доли непревращенных функциональных групп в полимере от времени:

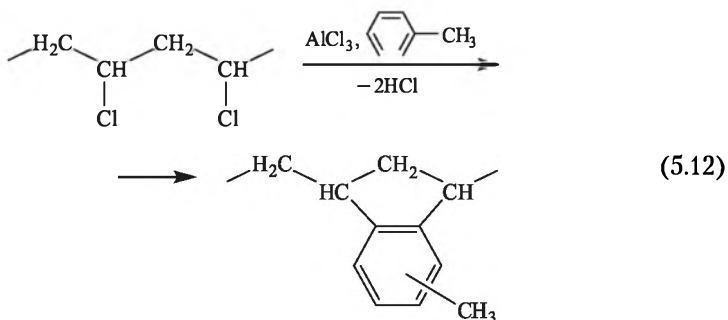
$$1 - k_0:k_1:k_2 = 1:1:1; \quad 2 - k_0:k_1:k_2 = 1:2:5; \quad 3 - k_0:k_1:k_2 = 1:0.5:0.2$$

С использованием статистического метода Монте-Карло выведены уравнения для оценки композиционного состава образующихся в результате полимераналогичного превращения высокомолекулярных соединений [5].

5.1.2. Циклизация при полимераналогичных превращениях

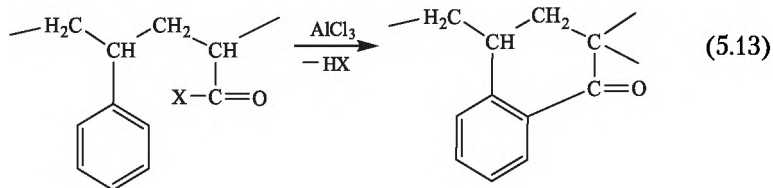
В результате многих полимераналогичных реакций превращения боковых функциональных групп приводят к изменению строения основной цепи; чаще (но не всегда!) это происходит в результате процессов циклизации. Реакции (5.2) и (5.3) иллюстрируют эту способность на примере ацеталирования поливинилового спирта и дегидрохлорирования поливинилхлорида (ПВХ).

Циклизация при химическом превращении возможна и с участием низкомолекулярного реагента, например при взаимодействии того же ПВХ с толуолом в присутствии AlCl_3 :

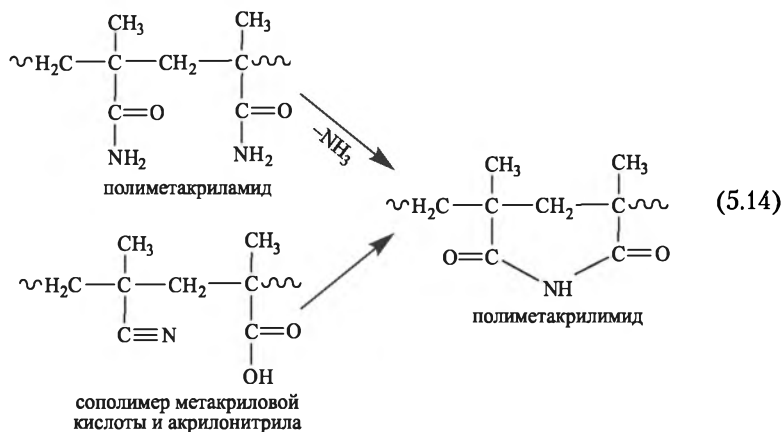


Образование циклов в основной цепи может произойти и в результате межфрагментной реакции звеньев сополимеров. Так, сополимер стирола и производных акриловой кислоты в условиях

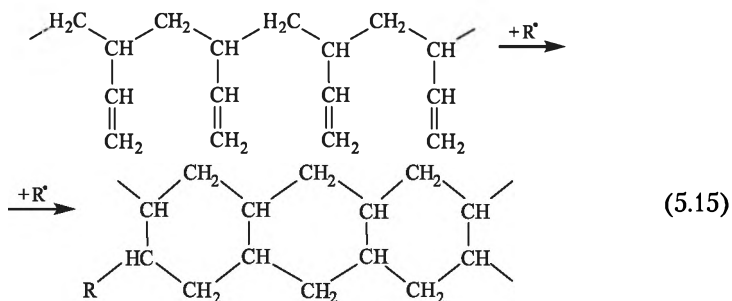
реакции Фриделя — Крафта циклизуется с участием ароматического кольца стирольного звена:



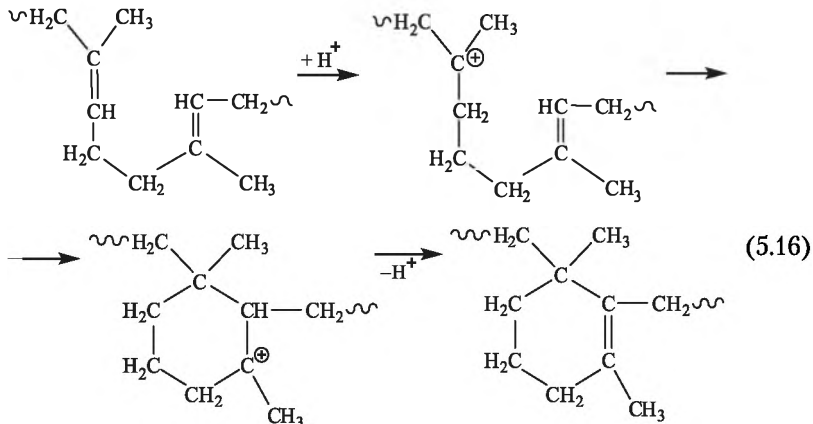
Еще одним примером формирования изолированных циклов в цепях макромолекул в результате полимераналогичного превращения являются реакции образования полиметакрилимида в результате взаимодействия одинаковых или различных функциональных групп:



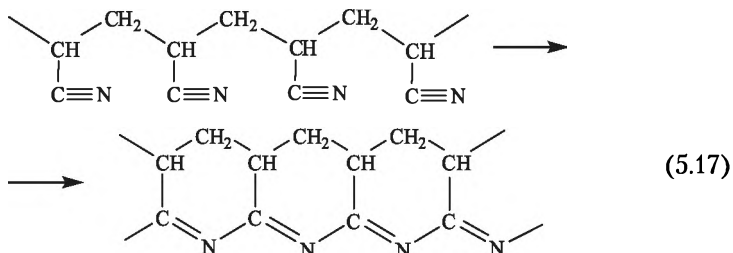
Взаимодействия функциональных групп в боковых цепях могут приводить к образованию системы с конденсированными циклами. Так, под действием инициаторов радикального типа боковые винильные группы 1,2-полибутадиена формируют участки цепей с конденсированными циклогексановыми фрагментами:



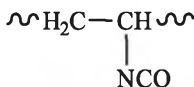
Образование циклических структур возможно в диеновых полимерах также и при нагревании в присутствии кислот или хлоридов металлов переменной валентности, например в случае полиизопрена:



В результате анионного инициирования или при термическом воздействии ($\sim 200^\circ\text{C}$) боковые нитрильные группы полиакрилонитрила превращаются по схеме



Аналогично образуются сопряженные циклические структуры и из поливинилизоцианата:



5.1.3. Полимераналогичные превращения трехмерных полимеров¹

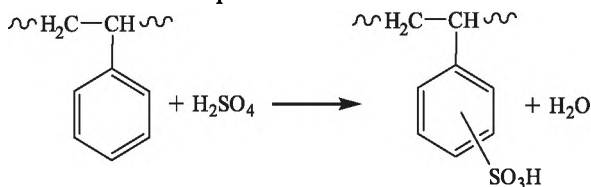
Полимераналогичные превращения широко используют для модификации трехмерных полимеров с целью введения в их составные повторяющиеся звенья тех или иных функциональных

¹ Данный раздел написан профессором Ю. А. Лейкиным.



групп. При этом изменяется лишь молекулярная масса СПЗ, но не изменяется число звеньев во фрагментах между узлами сетки. Химические превращения применяют при получении ионообменных и хроматографических полимерных материалов, гетерогенных полимерных катализаторов и носителей для иммобилизации биологически активных веществ.

Химические превращения трехмерных полимеров в более широком смысле — это гетерогенные реакции в двухфазных системах: фазы набухшего полимера (полимерная фаза) и жидкой фазы растворимого реагента. Процесс включает стадию диффузии реагента из раствора в полимерную фазу и стадию взаимодействия реагента с активной группой полимера. Типичным примером является реакция сульфирования трехмерного сополимера стирола и дивинилбензола серной кислотой:



Скорость химического превращения трехмерного полимера может лимитироваться следующими факторами:

- внешней диффузией, т.е. диффузией реагента в растворе к поверхности полимерной частицы;
- внутренней диффузией, т.е. перемещением реагента в полимерной фазе к месту взаимодействия с функциональной группой;
- собственно химической реакцией.

На практике превращения чаще проводят при значительном избытке реагента в жидкой фазе, что позволяет исключить вероятность внешнедиффузионного лимитирования и рассматривать лишь стадии диффузии реагента внутри полимерной фазы и его химического взаимодействия.

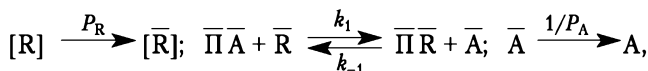
Для количественного описания превращений трехмерных полимеров используют два альтернативных подхода. В первом полагают неизменными активность реакционноспособных групп полимера с изменением степени превращения и постулируют псевдогомогенность полимерного блока по параметрам диффузии и реакционной способности. Для этого подхода разработан ряд конкретных моделей по процессам с сопоставимым вкладом внутренней диффузии и химической реакции с изменяющимся объемом полимерной фазы, например с набуханием.

Второй подход формализует все изменения реакционной способности функциональных групп и изменения активности реа-



гента в полимерной среде, относя их только к этой фазе. Практическая реализация этого подхода затруднена сложным математическим аппаратом марковских процессов, особенно для случая сопоставимого вклада внутренней диффузии и химической реакции. Основным преимуществом подобного подхода является возможность оценки факторов неоднородности полимерной матрицы.

В соответствии с первым подходом общую схему гетерогенного процесса можно изобразить следующим образом:



где R — растворимый реагент, распределенный между полимерной $[\bar{R}]$ и жидкой $[R]$ фазами с коэффициентом распределения P_R ; $\bar{P}\bar{A}$ и $\bar{P}\bar{R}$ — исходные и превращенные группы полимера; A — низкомолекулярный продукт реакции, распределенный между полимерной и жидкой фазами с коэффициентом распределения P_A .

В большинстве случаев $P_R > 1$, т.е. твердая фаза (в схеме обозначена надстрочной чертой) обогащена реагентом по сравнению с жидкой фазой. Транспорт реагента $R \rightarrow \bar{R}$ лимитируется коэффициентом диффузии D в соответствии с законом Фика.

Скорость собственного химического превращения может быть представлена уравнением

$$\frac{d[\bar{P}\bar{A}]}{dt} = k_1[\bar{P}\bar{A}][\bar{R}] - k_{-1}[\bar{P}\bar{R}][\bar{A}].$$

Если принять, что степень превращения в полимерной фазе $F = [\bar{P}\bar{R}]/S$ (где S — исходное число реакционноспособных групп в трехмерном полимере), то скорость можно представить в виде уравнения

$$\frac{dF}{dt} = k_1(1 - F)[R] - k_{-1}F[A]P_A.$$

При большом избытке реагента $[\bar{R}]$ обратимостью реакции можно пренебречь, т.е. в последнем уравнении опустить второй член правой части.

Оценивая возможный диффузионный транспорт реагента и сравнивая этот показатель с расходом реагента в химической реакции, можно определить лимитирующую стадию полимераналогичного превращения трехмерного полимера. Совместные решения дифференциальных уравнений для внутренней диффузии и химической реакции с конечными относительно простыми аналитическими интегральными выражениями возможны только для простых случаев, например когда форма частиц полимерной

фазы является сферической, пластинчатой или цилиндрической, химическая реакция является необратимой, а коэффициент диффузии неизменным.

Для смешанного лимитирования процесса (т.е. сопоставимого вклада в процесс химической реакции и внутренней диффузии) степень превращения определяют по уравнению

$$F = 1 - 3 \left[\frac{1}{\sqrt{x} \operatorname{tg} x^{0.5}} - \frac{1}{x} \right] \exp(-kt) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6}{\pi^2 (\pi^2/x - n^2 - 1) n^2} \exp \left[-\frac{D\pi^2 n^2}{r^2} t \right],$$

в котором k — константа скорости химической реакции псевдо-первого порядка, с^{-1} ; D — коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$; r — радиус частиц полимера, см ; x — обобщенная константа скорости; n — порядковый номер ряда.

Обобщенная константа скорости изменяется в пределах $0 < x < \infty$. При $x \rightarrow 0$ лимитирующей стадией является химическая реакция первого порядка и уравнение для степени завершенности трансформируется к более простому виду $F = 1 - \exp(-kt)$.

В случае $x \rightarrow \infty$ (практически $x > 50$) уравнение для F можно преобразовать:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left[-\frac{D\pi^2 n^2}{r^2} t \right].$$

Определяющим здесь является отношение D/r^2 (для шарообразных частиц). Подобные базовые уравнения для внутридиффузионного лимитирования полимераналогичного превращения трехмерного полимера используют для тел различной формы. Анализ таких уравнений обычно проводят в координатах $-\ln(1 - F) = A + Bt$ для участка с $F = 0,45 \div 1$; при этом $A = \ln(6/\pi^2)$, а $B = D/\pi r^2$.

Решение общего уравнения, учитывающего химическое превращение и внутреннюю диффузию, может быть проведено на компьютере по градиентным и безградиентным методам поиска с минимизацией функции отклонения

$$\sum_{i=1}^b (F_{\text{расч}} - F_{\text{эксп}})^2,$$

где b — число точек экспериментальной кривой.

В некоторых полимераналогичных превращениях трехмерных полимеров изменяется объем полимерной фазы, что значительно влияет на диффузионный поток:

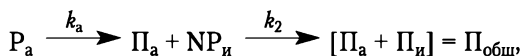
$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2 q} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left[-\frac{D\pi^2 n^2}{r^2} t \right],$$



где D — коэффициент внутренней диффузии; r — радиус гранулы полимера; $q = v_{\text{кон}}/v_{\text{исх}}$ — соотношение объемов исходного и конечного полимеров. Расчет проводят так же, как и для внутридиффузионного лимитирования ($A = \ln(6/\pi^2 q^2)$, $B = \ln(D\pi^2/r^2 q)$).

Значительно менее разработан подход к описанию превращений на сильно сшитых трехмерных полимерах с учетом взаимного влияния прореагировавших и непрореагировавших групп. При использовании 10–30 мол.% сшивающих агентов образующиеся полимерные сетки содержат в межузловых фрагментах по 3–8 СПЗ, а с учетом физической сетки (водородные связи, захлесты, зацепления) и того меньше — до 2–4 мономерных остатков. Это позволяет описать процесс без использования марковских цепей с меньшим числом констант.

Для описания реакции на таких коротких межузловых фрагментах предложена следующая формальная схема:



в которой исходная активная группа P_a не имеет прореагировавших соседей и реагирует с константой скорости k_a , образуя новую группу P_a и какое-то число (N) групп P_i с измененной активностью. Группы P_i расходятся в соответствии с константой скорости k_2 , давая конвертированные группы P_i . Сумма групп P_a и P_i соответствует общей степени превращения.

Общее уравнение для F в интегральной форме

$$F = 1 - \left[1 - \frac{Nk_a}{k_a - k_2} \right] \exp(-k_a t) - \frac{Nk_a}{k_a - k_2} \exp(-k_2 t)$$

является двухэкспоненциальным и превращается при $N = 1$ в уравнение для последовательных реакций, а при $N = 0$ — в уравнение для реакции первого порядка. Решение общего уравнения может быть получено безградиентным методом поиска и методом опорных функций. Возможно и графическое решение в координатах $+\ln(1 - F) = f(t)$. В этом случае начальный участок зависимости описывается уравнением

$$-\ln(1 - F) = k_a(1 - N)t,$$

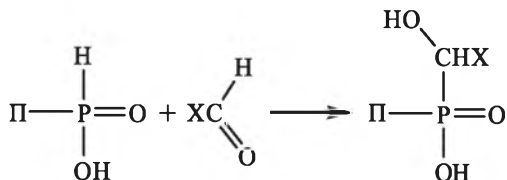
а конечная часть — в тех же координатах уравнением

$$-\ln(1 - F) = \ln \frac{Nk_a}{k_a - k_2} - k_2 t.$$

Константу k_2 получают из второго участка, а затем совместным решением двух последних выражений рассчитывают k_a и N .



Характерно, что значение N для одной и той же реакции возрастает с увеличением степени сшивки, а также объема растворимого реагента. По величине k_a обычно оценивают реакционную способность реагентов в данной полимераналогичной реакции. Например, для реакции ряда альдегидов $X-CHO$ с функциональными группами трехмерной полистирилфосфонистой кислоты



(где П — полимерная матрица) получено корреляционное уравнение

$$\lg k_i = \lg k_0 + \rho \sum (\sigma_{X_i}^*),$$

где σ^* — константы Тафта для радикалов X ; k_i — константы k_a для исследованного ряда альдегидов $X-CHO$; k_0 — аналогичная константа для реакции полимера с формальдегидом.

5.2. Реакции деструкции и сшивания макромолекул

5.2.1. Процессы деструкции полимерных макромолекул

Распад (разложение, деструкция) макромолекул может происходить при нагревании (термическая деструкция) под влиянием химических агентов или под действием механических нагрузок (механо-химическая деструкция). При рассмотрении кинетики деструкции различают распад макромолекул по концевой связи (деполимеризация по закону концевых групп), распад по любой связи главной цепи (распад по закону случая) и смешанные варианты распада.

Деполимеризация по закону концевых групп. Предполагают, что под действием инициатора неактивная макромолекула превращается в активную с такой же длиной цепи и активным центром на конце. В зависимости от скоростей инициирования и деполимеризации возможны два предельных случая:

- скорость инициирования намного меньше скорости деполимеризации; в этом случае происходит быстрая деполимеризация, а среднемассовая x_w и среднечисловая x_n степени полимеризации в ходе деструкции не изменяются;
- скорость инициирования намного больше скорости деполимеризации; при этом наблюдается постепенное уменьшение длины значительной доли цепей.



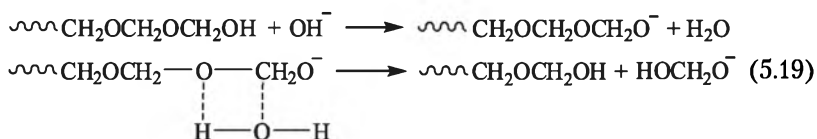
В первом случае основным критерием оценки степени деструкции является уменьшением массы полимера. Во втором кроме оценки степени превращения массы полимера ($\alpha = (m_0 - m)/m_0$, где m_0 и m — массы полимера до и после деструкции) необходимо принимать во внимание изменение его молекулярной массы и ММР. Так, для монодисперсного ММР выведена следующая зависимость:

$$\frac{\bar{x}_n}{\bar{x}_{n_0}} = \frac{\bar{x}_w}{\bar{x}_{w_0}} = 1 - \alpha \quad (5.18)$$

(индекс «0» относится к исходной степени полимеризации), из которой следует, что степень полимеризации уменьшается.

Для наиболее вероятного ММР ($\bar{x}_w/\bar{x}_n = 2$) значения \bar{x}_w и \bar{x}_n сохраняются постоянными, а для широкого ММР ($\bar{x}_w/\bar{x}_n > 2$) значения \bar{x}_w и \bar{x}_n возрастают с увеличением степени превращения массы полимера в результате деструкции. Последний факт обусловлен быстрым исчерпанием наиболее коротких цепей: по мере течения процесса относительная доля более длинных макромолекул в системе возрастает.

Примером деполимеризации по закону концевых групп является деструкция полиоксиметилена с концевыми ОН-группами (ПОМ–ОН) в водных растворах основания:



Отщепление протона ионом OH^- от концевой группы ПОМ–ОН со средней вязкостной молекулярной массой $M_\eta = 7000$ в водном растворе щелочи при 25°C происходит с константой скорости $100 \pm 200 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{мин})$, а отщепление иона $\text{НОСН}_2\text{O}^-$ — значительно медленнее. Так как исходный полиоксиметилена с концевыми гидроксильными группами имеет широкое ММР, по ходу деструкции наблюдается повышение величины M_η . По закону концевых групп происходит и термическая деструкция полиизопрена при 200°C в инертной атмосфере; процесс имеет радикальный характер и сопровождается образованием в качестве основного продукта распада циклического дипентана — 1-метил-4-изопропенциклогексана.

Распад по закону случая. Если принять, что реакционная способность химически нестойких связей в макромолекулах одинакова, распад происходит в любом месте цепи и при этом образуются два неактивных осколка (т.е. они далее не деполимеризуются),



то изменение среднечисловой степени полимеризации при этом может быть определено по уравнению

$$-\ln \frac{\bar{x}_n - 1}{\bar{x}_n} = \ln \frac{\bar{x}_{n_0} - 1}{\bar{x}_{n_0}} + k_{3,сл}t, \quad (5.20)$$

где $k_{3,сл}$ — константа скорости разрыва цепи по закону случая.

Для небольших степеней превращения химически нестойких связей (менее 5%) используют более простое уравнение:

$$\frac{1}{\bar{x}_n} = \frac{1}{\bar{x}_{n_0}} + k_{3,сл}t. \quad (5.21)$$

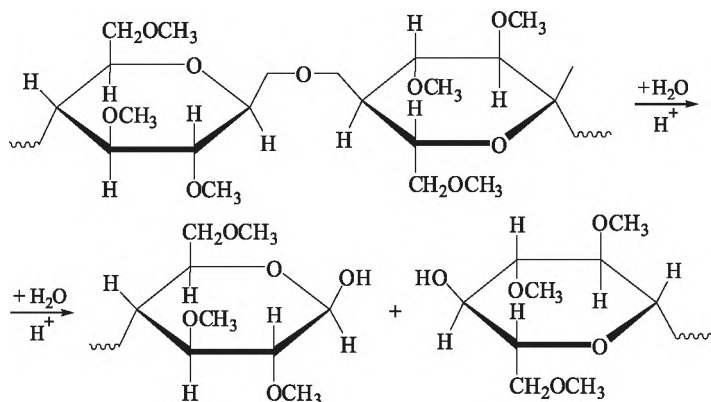
Концентрация макромолекул c_x со степенью полимеризации \bar{x}_{n_t} изменяется во времени по закону

$$c_x = c_0 [1 - \exp(-k_{3,сл}t)] \exp[-(\bar{x}_{n_t} - 1)k_{3,сл}t] \times \\ \times \{2 + (\bar{x}_n - \bar{x}_{n_t} - 1)[1 - \exp(k_{3,сл}t)]\}, \quad (5.22)$$

где c_0 — начальная концентрация полимера.

При распаде по закону случая без деполимеризации количество полимера может уменьшаться за счет разрывов цепи около ее концов. Однако в начальный период процесса при незначительной степени превращения полимера по массе наблюдается резкое уменьшение его молекулярной массы.

Деструктивный распад по закону случая простых эфиров целлюлозы — гидролитическое расщепление основных цепей этих полимеров по глюкозидным связям — рассмотрим на примере метилцеллюлозы:



Экспериментальные данные по гидролизу метилцеллюлозы в 35%-ной соляной кислоте при 0°C подтверждают протекание этого процесса по закону случая (рис. 5.2).

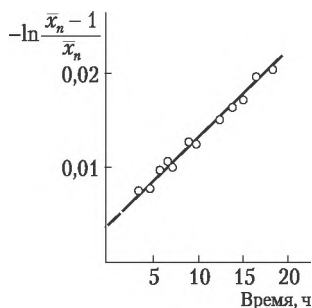


Рис. 5.2. Зависимость среднечисловой степени полимеризации от продолжительности процесса гидролиза метилцеллюлозы в 35%-ной соляной кислоте при 0°C в координатах уравнения (5.20)

Смешанный тип распада. Часто распад макромолекул по закону случая сопровождается деполимеризацией образующихся осколков — наблюдается смешанный тип распада, в котором возможны следующие три случая.

1. Один осколок стабилен, а другой деполимеризуется до конца. Независимо от вида исходного ММР среднечисловая степень полимеризации до достаточно больших степеней превращения изменяется по закону

$$\frac{\bar{x}_n}{\bar{x}_{n_0}} = 1 - \alpha. \quad (5.23)$$

2. Оба осколка распадаются до конца, при этом

$$\frac{\bar{x}_n}{\bar{x}_{n_0}} = \frac{N}{N_0}(1 - \alpha), \quad (5.24)$$

где N_0 и N — начальное и текущее число макромолекул в системе. В случае наиболее вероятного распределения изменение \bar{x}_n и \bar{x}_w происходит одинаково в соответствии с уравнением

$$\frac{\bar{x}_n}{\bar{x}_{n_0}} = \frac{\bar{x}_w}{\bar{x}_{w_0}} = (1 - \alpha)^{0.5}. \quad (5.25)$$

3. Разрыв цепи с деполимеризацией осколков, осложненный различной реакционной способностью концевых и неконцевых распадающихся связей. Например, при кислотнo-каталитическом распаде полиоксиметилена, у которого концевые и неконцевые ацетальные связи $\sim\text{CH}_2\text{OCH}_2\sim$ обладают различной реакционной способностью. Исследование деструкции полиоксиметилена с концевыми метоксигруппами (ПОМ–ОСН₃), наличие которых исключает деполимеризацию по закону концевых групп, показало, что изменение молекулярной массы полимера не описывается

ни уравнением (5.23), ни уравнением (5.25). Предположив, что разрыв цепей происходит по закону случая с последующей быстрой деполимеризацией (молекулярная масса остающегося полимера практически не изменяется), получили следующую систему уравнений для изменения массы полимера m и числа молекул с полуацетальными связями N :

$$-\frac{dm}{dt} = 2k_{з.сл}N + k_{деп}N; \quad (5.26)$$

$$\frac{dN}{dt} = k_{з.сл}m - 3k_{з.сл}N - \frac{2k_{деп}N^2}{m}. \quad (5.27)$$

Полуацетальные связи $\sim\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OH}$, обладающие высокой реакционной способностью, обуславливают протекание деполимеризации.

При начальных условиях $m = m_0$ и $N = 0$ при $t = 0$ уравнения (5.26) и (5.27) имеют решение

$$m = m_0 \exp \left\{ \left[\frac{2k_{деп}}{k_{з.сл}} + 1 \right] \left[\ln(2 - \exp(k_{з.сл}t)) - k_{з.сл}t \right] \right\}, \quad (5.28)$$

в которое не входит исходная степень полимеризации. Значение $k_{з.сл}$ рассчитывают по уравнению (5.20) при малых степенях превращения, $k_{деп}$ определяют по уравнению (5.28). На рис. 5.3 приведены найденные экспериментально и вычисленные по уравнению (5.28) изменения массы ПОМ–ОСН₃ при кислотно-каталитической деструкции, которые удовлетворительно совпадают. Наблюдаемые при глубоких степенях превращения отклонения обусловлены

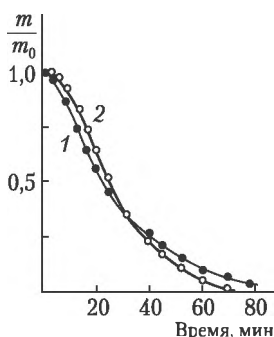


Рис. 5.3. Изменение массы в процессе кислотной деструкции полиоксиметилена с концевыми метокси-группами при 30°C в растворе в гексафторацетоне (M_{η} исходного полимера — 19 500, HCl — 0,044 моль/л, воды — 8,9 моль/л):

1 — экспериментальные данные; 2 — рассчитанные по уравнению (5.28)

возрастающим вкладом расщепления по более реакционноспособным конечным ацетальным связям, доля которых повышается.

Кроме различия в реакционной способности конечных и неконцевых связей на соотношение между процессами распада по закону случая и деполимеризации оказывают влияние степень полимеризации исходного ПОМ, природа среды и количество катализатора.

Особенности деструкции макромолекул в твердом состоянии.

Характер распада полимерных молекул в твердом состоянии может существенно отличаться от рассмотренных выше закономерностей деструкции в растворе. Это прежде всего связано с доступностью деструктирующих связей: реагент, вызывающий деструкцию, не может проникнуть в кристаллические области и расщепление идет преимущественно в аморфных областях образца полимера. Но и при этом возможно проявление неодинаковой реакционной способности связей. Так, при исследовании гетерогенного гидролиза целлюлозы были установлены образование низкомолекулярных осколков со степенью полимеризации около восьми и неизменность молекулярно-массовых характеристик непрореагировавшего полимера. Это объясняют гидролизом только на складчатых участках цепей в аморфных областях (размер складки около восьми структурных единиц), причем гликозидные связи в вершинах складок обладают значительно большей реакционной способностью, чем те же связи в остальной дуге складки.

Для деструкции в гетерогенных условиях при реакции в кинетической области и растворении образующихся олигомеров со степенью полимеризации $\bar{x}_{ол}$ во внешнем растворе (распад по закону случая) степень полимеризации \bar{x}_n остающегося полимера можно определить по уравнению

$$\bar{x}_n = \frac{\bar{x}_{n_0} + (\bar{x}_{n_0} - \bar{x}_{ол})(\bar{x}_{ол} - 1)[1 - \exp(-kt)]}{1 + (\bar{x}_{n_0} - \bar{x}_{ол})[1 - \exp(-kt)]}. \quad (5.29)$$

Степень превращения по массе и скорость ее изменения во времени da/dt соответственно равны:

$$\alpha = 1 - \{\exp[-(\bar{x}_{ол} - 1)/kt] \bar{x}_{n_0}^{-1}\} \{\bar{x}_0 + [1 - \exp(-kt)](\bar{x}_{n_0}/\bar{x}_{ол})(\bar{x}_{ол} - 1)\}; \quad (5.30)$$

$$\frac{da}{dt} = k(\bar{x}_{n_0} - 1)(1 - \alpha)[\exp(-kt\bar{x}_{ол})(\bar{x}_{n_0} - \bar{x}_{ол})(\bar{x}_{ол} - 1)\bar{x}_{n_0}^{-1}]. \quad (5.31)$$

На основе изложенного материала можно сделать следующие заключения.

Распад макромолекул, химически нестойкие связи в которых не оказывают взаимного влияния друг на друга, происходит по закону случая. Примером такого распада может служить деструкция полиамидов, полиэфиров, целлюлозы и ее производных в гомогенных условиях. При деструкции в гетерогенных условиях



полимеры со складчатой конформацией цепей могут иметь аномально высокую реакционную способность связей в вершинах складок.

Если химически нестойкие связи в макромолекулах способны оказывать взаимное влияние друг на друга (полиоксиметилен), то наблюдается сложный тип распада: концевые связи более активны, чем неконцевые, а образующиеся при распаде высокореакционноспособные группы (полуацетальные в случае ПОМ) обуславливают быстрое протекание деполимеризации. Соотношение между скоростями расщепления и деполимеризации зависит от строения полимера (молекулярной массы и природы концевых групп) и внешних условий (температура, среда, концентрация катализатора).

5.2.2. Реакции сшивания макромолекул

В результате химических превращений макромолекул между ними могут образоваться поперечные связи, при этом система линейных цепных молекул образует трехмерную полимерную сетку, не способную к растворению или течению. Процессы соединения макромолекул в сетчатую структуру лежат в основе многих промышленных методов производства изделий из полимеров, в частности производства резинотехнических изделий путем вулканизации композиций на основе каучуков.

Соединение линейных макромолекул посредством химических связей может быть осуществлено через многочисленные превращения, которые в общем виде можно разделить на следующие основные типы:

- взаимодействие функциональных групп макромолекул различных полимеров;
- реакции функциональных групп одного и того же полимера;
- реакция макромолекул с полифункциональным низкомолекулярным соединением (вулканизирующим агентом).

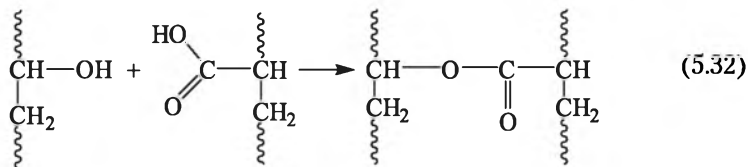
Естественно, что осуществление необходимого для сшивания взаимодействия функциональных групп требует соответствующего внешнего воздействия — нагревания, использования катализаторов, УФ- или радиационного облучения. Часто образование функциональных групп происходит в результате этих воздействий на полимер, например при радиационном облучении или окислении.

Другой путь получения сетчатых полимеров — полимеризация полифункциональных мономеров — рассмотрен выше (гл. 3 и 4).

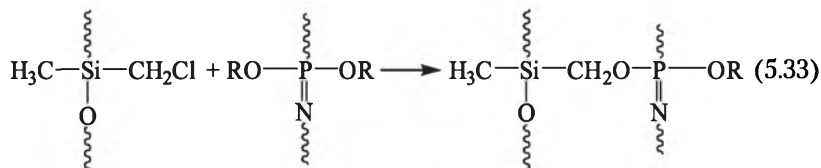
Реакции разных полимеров друг с другом в принципе возможны, если они содержат способные к взаимодействию функцио-



нальные группы. Например, при взаимодействии сополимеров винилового спирта с полиакриловой кислотой образуются поперечные сложноэфирные связи:



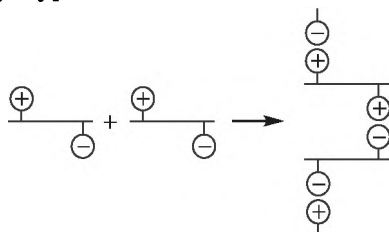
Аналогично реакция полисилоксанов, содержащих боковые хлорметильные группы, с полидиалкоксифосфазенами сопровождается выделением алкилхлорида и приводит к формированию сетки из соединенных оксиметиленовыми мостиками силоксановых и фосфазеновых цепей:



где R — низший алкил (C_{1-4}).

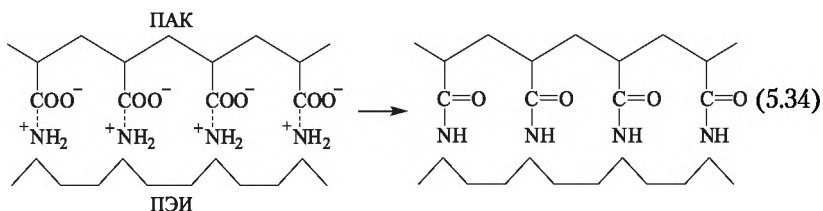
Однако реакции между различными полимерами не получили широкого распространения для синтеза сетчатых продуктов. Как правило, полимеры взаимно не совместимы, даже в растворах в общих растворителях. Поэтому реакции их функциональных групп протекают преимущественно на границах раздела фаз или, в лучшем случае, на поверхности макромолекулярных клубков, что не обеспечивает необходимой степени сшивки.

Лишь в водных растворах полимерных электролитов взаимодействие между разноименно заряженными функциональными группами может привести к формированию достаточно сшитых полимерных структур:

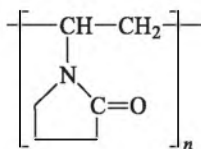


В том случае, если разноименно заряженные частицы располагаются в каждой цепи на одинаковых друг от друга расстояниях, вместо трехмерных структур преимущественно образуются поли-

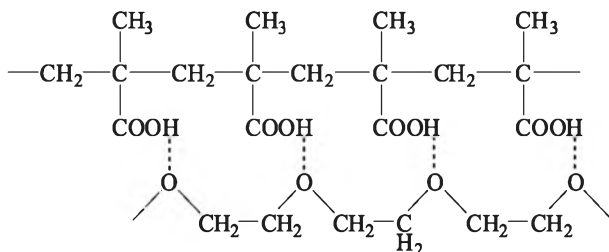
электролитные комплексы лестничной структуры, как в случае полиакриловой кислоты (ПАК) и полиэтиленimina (ПЭИ):



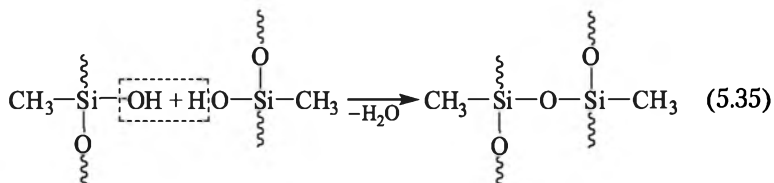
Нагревание указанного комплекса в твердом виде при 240°C приводит к образованию лестничного полимера, макромолекулы которого построены из двух углеродных цепей, регулярно соединенных поперечными амидными связями. Полимерные комплексы аналогичного типа получены также на основе полиакриловой или метакриловой кислот и полиэтиленоксида, поливинилового спирта и поливинилпирролидона



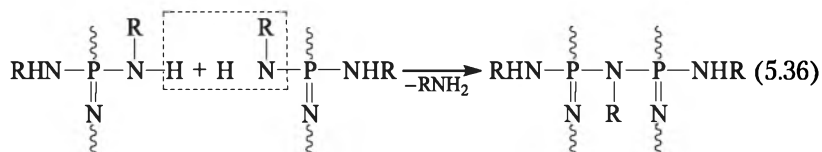
В этих поликомплексах связывание цепей между собой осуществляется за счет водородных связей:



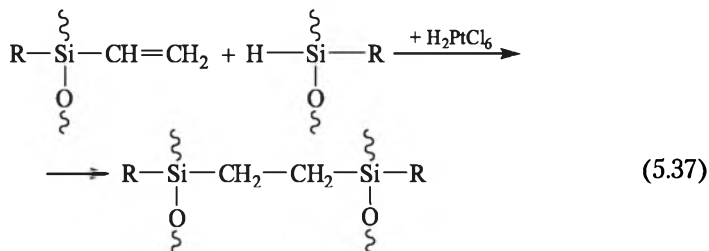
Сшивание за счет реакций функциональных групп одного и того же полимера. Участвующие в образовании поперечных связей функциональные группы могут быть одинаковыми, например гидроксильными в случае полисилоксанов:



или аминными при вулканизации полифосфазенов по реакции деаминолиза:

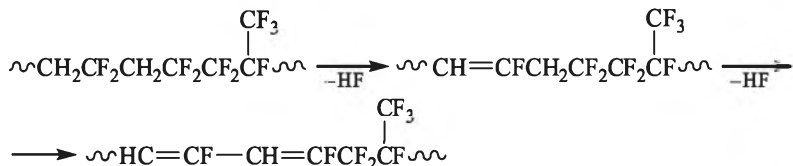


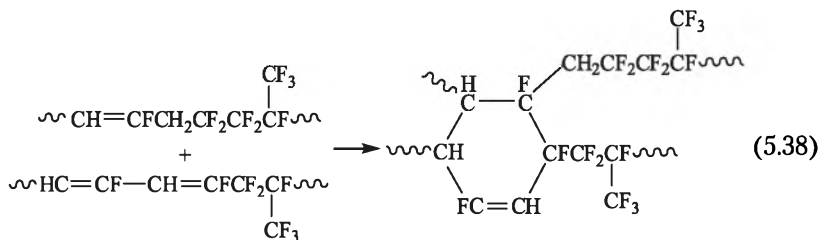
Однако несравненно больше возможности открываются для осуществления реакций сшивания за счет взаимодействия различных функциональных групп, присутствующих в макромолекулах полимера или, чаще, сополимера. Так, вулканизация полидиорганосилоксанов, содержащих связанные с атомом кремния винильные радикалы, а также гидридные связи $\equiv\text{Si}-\text{H}$, легко протекает в присутствии катализаторов гидридного присоединения с образованием этиленовых поперечных связей между силоксановыми цепями:



Приведенные выше превращения (5.32), (5.34), а также другие реакции, известные в органической химии, могут быть использованы для сшивания макромолекул при наличии в них соответствующих функциональных групп.

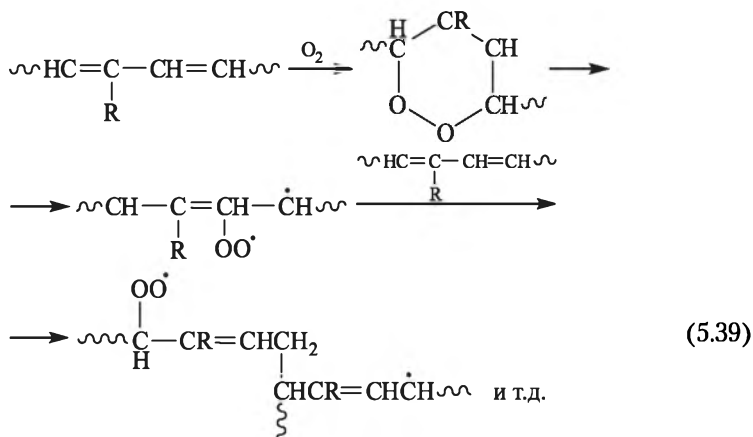
Примером сшивания полимера, не содержащего функциональных групп, но образующего их под внешним воздействием, является вулканизация сополимеров винилиденфторида и гексафторпропилена при нагревании в присутствии оксидов некоторых металлов; процесс включает дегидрофторирование с последующей реакцией присоединения по Дильсу — Альдеру:





Как можно отметить, в узлах формирующейся сетки оказываются трифторциклогексеновые фрагменты.

Полимеры диенов (полибутадиен, полиизопрен) могут сшиваться при нагревании в присутствии кислорода воздуха; процесс идет через стадию формирования и распада циклических пероксидов, образующих при распаде свободные радикалы, ответственные за последующее сшивание в результате 1,4-полимеризации двойных связей основной цепи полидиена:



Особенностью всех приведенных в настоящем пункте межмолекулярных реакций сшивки является возможность их внутримолекулярного протекания, т.е. взаимодействия с функциональными группами или связями собственной цепи, что будет приводить к образованию циклов вместо поперечных связей.

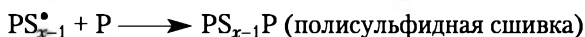
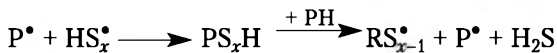
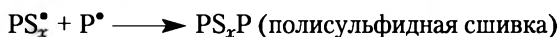
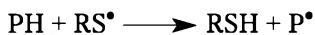
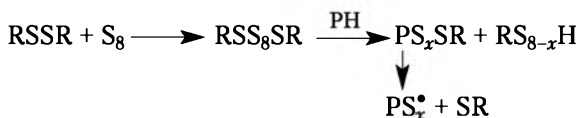
Сшивание полимеров реакцией с низкомолекулярными полифункциональными агентами — наиболее распространенный метод превращения линейных полимеров в трехмерные. Первым из них является открытый более 150 лет тому назад (Гудьир, 1839) процесс вулканизации натурального каучука серой; этот метод в различных модификациях до сих пор широко используют в промышленности для производства эластомеров массового при-

Эффективность вулканизации диеновых каучуков серой существенно повышается в присутствии ускорителей, к числу которых относятся:

- тиурамдисульфиды $R_2N-\overset{\overset{S}{\parallel}}{C}-S-S-\overset{\overset{S}{\parallel}}{C}-NR_2$
- дитиокарбамиты металлов (чаще цинка) $(R_2N-\overset{\overset{S}{\parallel}}{C}-S)_2Zn$

- бензтиазолдисульфид $\left(\text{бензтиазол-2-ил-2-сульфонил} \right)_2$
- его соли с металлами $\left(\text{бензтиазол-2-ил-2-сульфонил} \right)_2 Zn$

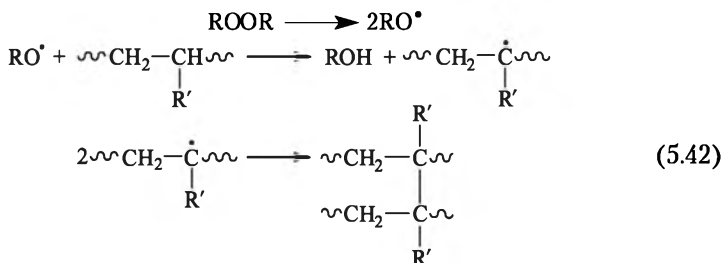
Как полагают, в присутствии ускорителей процесс носит радикальный характер, причем источником первичных радикалов являются дисульфиды (ниже они обозначены как RSSR, а молекула каучука — PH):



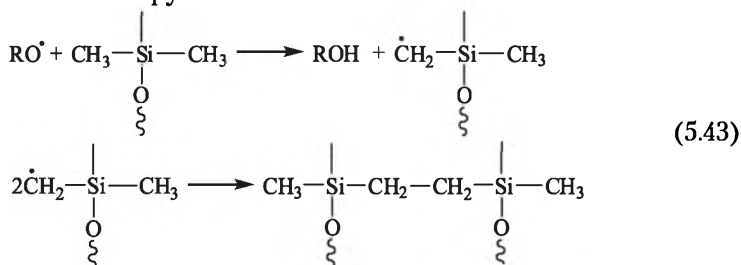
Дополнительное повышение скорости вулканизации и ее эффективности достигают благодаря использованию активаторов — оксидов металлов и высших жирных кислот (например, стеариновой).

Для сшивания насыщенных полимеров (сополимеров этилена с пропиленом или изобутиленом, полидиметилсилоксанов и др.) используют пероксидную вулканизацию — нагревание с пероксидами, например с пероксидом дикумила или ди-*трет*-бутила. В результате взаимодействия с образующимися при распаде пероксидов свободными радикалами формируются полимерные радикалы, рекомбинация которых приводит к сшиванию:



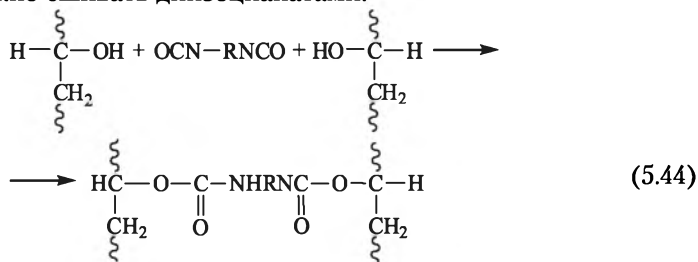


В случае полидиметилсилоксанов полимерные радикалы образуются за счет отрыва первичными радикалами атомов водорода от метильных групп:



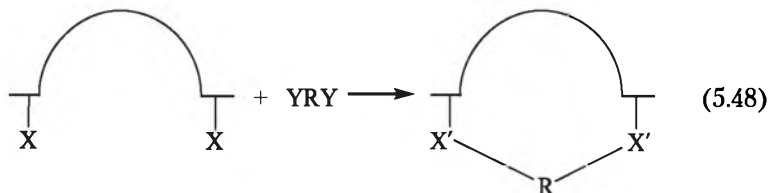
В приведенных выше случаях эффективность вулканизации невысока вследствие побочных реакций первичных и полимерных радикалов (радикальный разрыв цепей, рекомбинация полимерных радикалов с радикалами инициатора, отщепление водорода от макромолекул и др.). Существенно повысить эффективность пероксидной вулканизации удастся, если ввести в исходные макромолекулы небольшое число двойных связей — например, винильные группы в полидиметилсилоксановый каучук или звенья гексадиена-1,4 в сополимеры этилена и пропилена.

При наличии в макромолекулах функциональных групп — карбоксильных, гидроксильных, аминных, изоцианатных, оксирановых и др. — сшивание может быть произведено любым полифункциональным агентом, способным взаимодействовать с этими функциональными группами. Так, поливиниловый спирт и его сополимеры можно сшивать диизоцианатами:





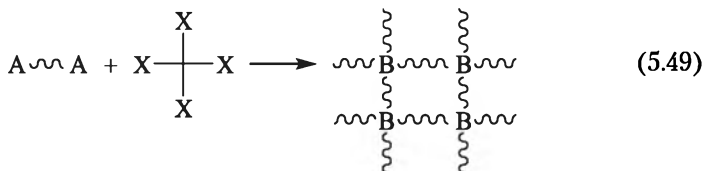
Общим для процессов сшивания макромолекул полифункциональными агентами является протекание побочных реакций циклообразования, особенно в случае сшивки гибкоцепных полимеров в растворах: при достаточном разбавлении вместо соединения цепей поперечными связями образуются циклы вследствие реакции сшивающего агента с расположенными рядом или с удаленными по цепи, но сближающимися при ее изгибании функциональными группами:



Примером такого процесса является реакция образования поливинилбутирала при взаимодействии поливинилового спирта (ПВС) с масляным альдегидом (см. с. 462): в водном растворе ПВС с концентрацией полимера ниже 10% преобладают процессы циклообразования; при концентрации ПВС в растворе выше 10% возрастает доля межмолекулярных реакций сшивания, которые становятся преобладающими в высококонцентрированных растворах.

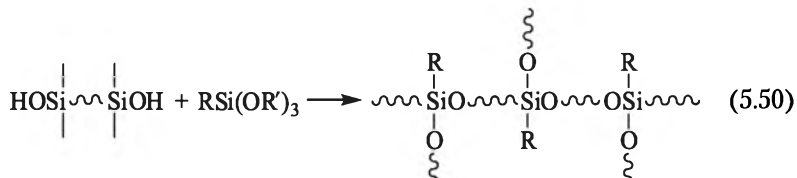
При совместимости исходного полимера и сшивающего агента и равномерном распределении последнего в объеме полимера параметры образующейся сетки, в частности средняя величина отрезка между узлами сетки M_c , являются статистическими; обычно M_c понижается с увеличением относительного количества сшивающего вещества. Получить сетки с равномерным распределением по величине M_c рассмотренными выше реакциями обычно не удастся.

Однако такая возможность может быть реализована в случае сшивания цепей по конечным функциональным группам при их взаимодействии со сшивающими агентами с функциональностью, большей либо равной трем:

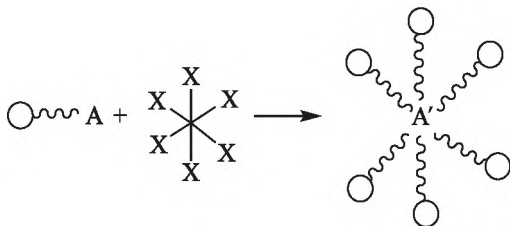


где В — узел сетки, образованный взаимодействием четырех функциональных групп сшивающего агента с четырьмя цепями олигомера с концевыми группами А.

Примером такого типа реакций получения трехмерных сетчатых полимеров является вулканизация полидиметилсилоксанов с концевыми $\equiv\text{SiOH}$ -группами с помощью полифункциональных кремнийорганических соединений:



При использовании в качестве разветвляющего агента циклического или линейного силоксана с четырьмя и более функциональными группами узел сетки может соединять большее число цепей. Таким же путем синтезируют и звездообразные полимеры, используя олигомеры с одной концевой функциональной группой А:



Значения M_c сеток, формирующихся по реакции типа (5.49), целиком зависят от молекулярно-массового распределения телехелевого (имеющего две концевые группы) олигомера. При близком значении длин всех молекул исходного олигомера (узком ММР) образуются сетки с примерно одинаковыми расстояниями между узлами, т.е. системы, близкие к идеальным или модельным сеткам.

5.2.3. Превращения полимеров при нагревании, окислении и действии излучений

Под влиянием внешних энергетических факторов — нагревания, окисления, электромагнитных излучений и радиации, механических воздействий — происходит разрушение наиболее слабых (химически активных) связей в основных или боковых цепях макромолекул. Распад слабых связей вызывает последующие превращения, приводящие или к деструкции цепей, или к их сшиванию; возможно и одновременное протекание этих процессов.

Характер первичных разрывов — гомолитический (с образованием радикалов) или гетеролитический (с образованием ионов) — зависит от химического строения макромолекул, природы и усло-

вий внешнего воздействия (его длительности и интенсивности). С этими же факторами связано и направление последующих превращений макромолекул.

Термическое воздействие может вызвать деполимеризацию макромолекул, их распад на более короткие цепные молекулы, превращения цепей с выделением низкомолекулярных продуктов или сшивание (табл. 5.1).

Термолиз полимеров на основе неполярных или малополярных мономеров, как правило, протекает по радикальному механизму, при этом первичные радикалы, образующиеся при разрыве основных цепей, легко вступают в реакции передачи цепи, отрывая атомы водорода от третичных атомов углерода или от α -метиленовых групп у двойных связей:

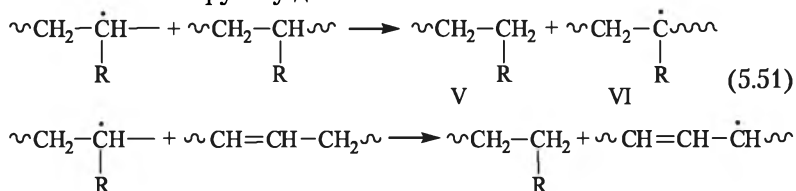


Таблица 5.1

Превращения некоторых полимеров в инертной среде

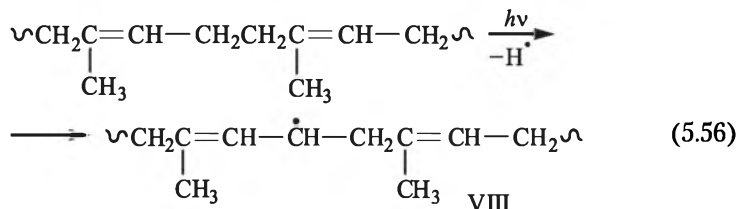
Полимер	Основное направление превращения при воздействии	
	нагревания	радиационного облучения
Полиэтилен	Деструкция с разрывом цепей	Сшивание
Полипропилен	То же	То же
Полистирол	Частичная деполимеризация	—//—
Полиметилметакрилат	Деполимеризация	Деструкция с разрывом цепей
Полиизобутилен	Частичная деполимеризация, деструкция	То же
Полиизопрен	Деполимеризация	Сшивание
Полиакрилонитрил	Деструкция с разрывом цепей	То же
Повинилхлорид	Сшивание, деструкция	Деструкция
Полиамиды	Деструкция с разрывом цепей	Сшивание
Целлюлоза	Деструкция	Деструкция с разрывом цепей
Полдиметилсилоксан	Деполимеризация, деструкция	Сшивание
Полдиорганоксифосфазены	То же	То же



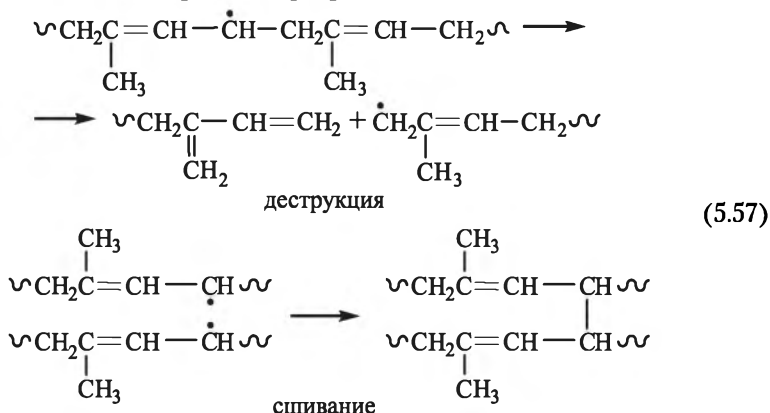
Одновременно макрорадикал VII может разрываться на два фрагмента по типу реакции (5.52), а также при рекомбинации с аналогичным радикалом или при взаимодействии с двойной связью другой макромолекулы участвовать в сшивании.

Химические превращения в полимерах под действием УФ-света (фотолиз) или ионизирующих излучений (радиолиз). УФ-свет (длина волны 200–400 нм) и ионизирующие излучения (γ -кванты, рентгеновские лучи, потоки ускоренных электронов, протонов и т.п.) приводят к существенным изменениям в химическом строении облучаемых полимеров.

Так, ультрафиолетовое облучение полиизопренового каучука в растворе сопровождается выделением летучих продуктов, состоящих в основном из водорода, при этом в разбавленных растворах наблюдается монотонное уменьшение вязкости вследствие падения молекулярной массы (деструкция цепей), а в концентрированных растворах (а также и в массе) преобладают реакции сшивания. Процесс носит радикальный характер и начинается с отрыва атома Н от наиболее активной метиленовой группы:



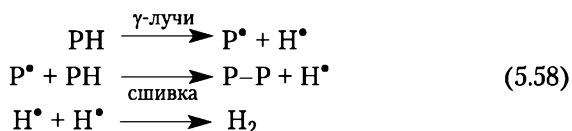
Образующийся свободный радикал аллилового типа может участвовать как в реакции разрыва цепи, так и в сшивании:



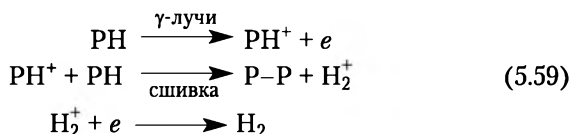
С увеличением интенсивности УФ-света скорость и глубина фотохимических превращений возрастают. Фотохимические пре-

вращения в той или иной степени протекают практически во всех полимерах, изделия из которых эксплуатируются в естественных условиях.

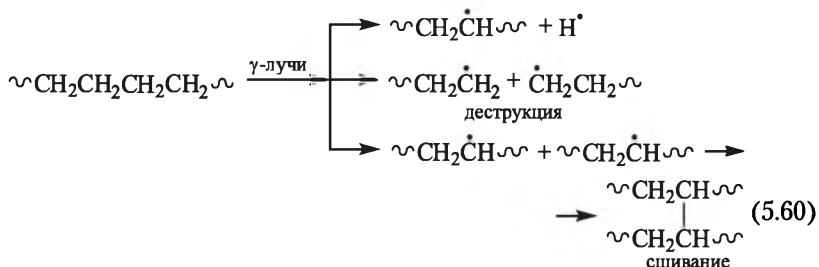
Более глубокие превращения протекают в полимерах под воздействием ионизирующих излучений, причем в большинстве случаев преобладают процессы сшивания (см. табл. 5.1), хотя параллельно могут протекать и реакции деструкции, увеличения ненасыщенности и др. При радиоллизе возможны как радикальные реакции по схеме



(Р — макромолекула полимера), так и ионизационные превращения:



Например, радиоллиз полиэтилена является преимущественно радикальным процессом, включающим реакции деструкции и сшивания с преобладанием последних:



Эффективность радиационной деструкции полимеров характеризуют так называемой плотностью разрывов p , которая представляет собой вероятность разрыва главной цепи, приходящуюся на одно составное повторяющееся звено. Установлено, что плотность разрыва p пропорциональна дозе облучения r :

$$p = p_0 r, \quad (5.61)$$

где p_0 — доля разорванных звеньев главной цепи, приходящаяся на единицу поглощенной дозы. Если за единицу поглощенной дозы принять мегарад, то величина p_0 оказывается связанной с ра-

диационно-химическим выходом $G_{\text{разр}}$ процесса разрыва главной цепи соотношением

$$G_{\text{разр}} = \frac{0,96 \cdot 10^6 p_0}{M_0}, \quad (5.62)$$

где M_0 — молекулярная масса СПЗ.

В случае радиационного сшивания поперечные связи формируются вдоль молекулярных цепей по закону случая. Долю структурных элементов цепи, сшитых в результате облучения дозой r , называют плотностью поперечных связей и обозначают q . Для сеток, в узлах которых сходится четыре отрезка (тетрафункциональные узлы разветвления), на каждый отрезок между узлами приходится одно сшивающее звено (узел). Следовательно,

$$M_c = M_0/q. \quad (5.63)$$

Экспериментально установлено, что плотность поперечных связей q , образующихся при радиоллизе, пропорциональна дозе облучения r и не зависит от его интенсивности:

$$q = q_0 r, \quad (5.64)$$

где q_0 — постоянная, представляющая собой долю сшитых мономерных звеньев, приходящихся на единицу дозы облучения.

Величину q_0 обычно находят через радиационно-химический выход процесса сшивания $G_{\text{сш. зв}}$, выражаемый числом звеньев, сшитых при поглощении энергии 100 эВ. Если доза облучения дана в мегарадах, то

$$G_{\text{сш. зв}} = \frac{0,96 \cdot 10^6 q_0}{M_0}. \quad (5.65)$$

Поскольку каждая поперечная связь охватывает два сшиваемых звена, то радиационно-химический выход $G_{\text{попер. св}}$ процесса образования поперечных связей составляет лишь половину вычисляемого по уравнению (5.65) значения:

$$G_{\text{попер. св}} = \frac{0,48 \cdot 10^6 q_0}{M_0}. \quad (5.66)$$

Отсюда

$$M_c = \frac{M_0}{q} = \frac{M_0}{q_0 r} = \frac{0,48 \cdot 10^6}{r G_{\text{попер. св}}},$$

где доза облучения выражена в мегарадах.

Величины q_0 и G (здесь и ниже индекс «попер. св» опущен) определяются в основном химическим строением полимера и слабо зависят от длины макромокул.



На практике вместо параметра q удобнее пользоваться числом сшитых звеньев, приходящихся на среднечисловую макромолекулу (γ — индекс сшивания), или числом сшитых звеньев, приходящихся на средневесовую макромолекулу (δ — коэффициент сшивания). По определению,

$$\gamma = q\bar{n}_n; \quad \delta = q\bar{n}_w \quad \text{и} \quad \frac{\delta}{\gamma} = \frac{\bar{n}_w}{\bar{n}_n} = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}, \quad (5.67)$$

где \bar{n}_n и \bar{n}_w — среднечисловой и среднемассовый коэффициенты полимеризации.

Если q пропорционально дозе облучения r , то

$$\gamma = q_0\bar{n}_nr \quad \text{и} \quad \delta = q_0\bar{n}_wr. \quad (5.68)$$

Как только в облучаемом образце начнется образование трехмерной сетки, он становится частично нерастворимым, т.е. в нем появляется гель-фракция. Для потери растворимости системе линейных макромолекул достаточно образовать по одной поперечной связи; поэтому гель-точка (момент появления в системе трехмерного полимера) при использовании коэффициента сшивания δ определяется уравнением

$$\delta = q\bar{n}_w = 1. \quad (5.69)$$

Если в выражение (5.69) подставить значение дозы облучения, при которой в полимере появляется гель: $q = q_0r_{\text{гель}}$, оно может быть записано следующим образом:

$$q_0\bar{n}_wr_{\text{гель}} = 1; \quad r_{\text{гель}} = \frac{1}{q_0\bar{n}_w} \quad (5.70)$$

или (так как $\bar{n}_w = \bar{M}_w/M_n$)

$$r_{\text{гель}}\bar{M}_w = \frac{M_n}{q_0}. \quad (5.71)$$

Выразив q_0 через радиационно-химический выход процесса сшивания G (уравнение (5.66)), получим

$$r_{\text{гель}}\bar{M}_w = \frac{0,48 \cdot 10^6}{G}, \quad (5.72)$$

где $r_{\text{гель}}$ выражено в мегарадах; G — число поперечных связей, образованных при поглощении полимером энергии 100 эВ.

Уравнение (5.72) позволяет при известных \bar{M}_w и $r_{\text{гель}}$ определить радиационно-химический выход сшивания данного полимера G ; если же это значение известно, экспериментальное определение $r_{\text{гель}}$ позволяет рассчитать \bar{M}_w .

При $\delta > 1$ сшивающийся полимер может быть разделен на две фракции — нерастворимый гель и растворимую золь-фракцию. Установлено, что доля золь-фракции S для наиболее вероятного ММР ($M_w/M_n = 2$) связана с коэффициентом сшивания или индексом сшивания соотношением

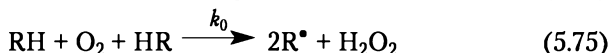
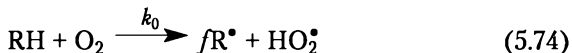
$$S + \sqrt{S} = \frac{2}{\delta} = \frac{1}{\gamma}. \quad (5.73)$$

Это уравнение справедливо не только для радиационно-сшитых систем, но и для трехмерных полимеров, получаемых другими методами (трехмерная полимеризация, вулканизация).

Окислительные превращения полимеров. В реальных условиях большинство изделий из полимеров эксплуатируется в среде воздуха при обычных или повышенных температурах и, естественно, подвергается окислению, которое может дополнительно инициироваться световым или ионизирующим излучением, содержащимися в полимерных композициях компонентами и примесями (оксиды и соли металлов), а также механическими воздействиями.

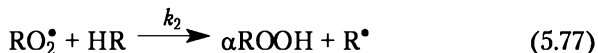
При не слишком высоких температурах (до 250°C) окисление полимеров носит радикальный характер и происходит, в первую очередь, по алифатическим радикалам и фрагментам макромолекул. Поэтому процесс окисления может быть представлен схемой, близкой к схеме хорошо изученного жидкофазного окисления углеводородов.

Зарождение цепи. Первичные радикалы образуются в результате следующих реакций макромолекул с кислородом:



где RH — макромолекулы, содержащие связи $\text{C}-\text{H}$ с повышенной активностью (третичные атомы C , метиленовые группы); f — эффективность инициирования окисления — доля радикалов R^\bullet , участвующих в последующих реакциях с кислородом.

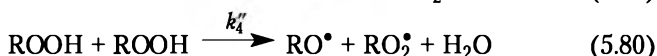
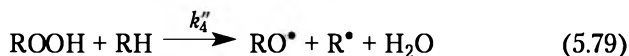
Продолжение цепи включает две основные реакции:



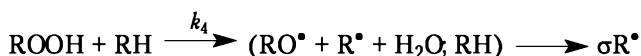
Разветвление реакционной цепи. Вырожденное разветвление цепи происходит либо при мономолекулярном распаде образовавшихся гидроперекисей:



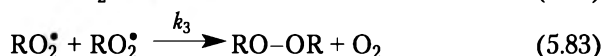
либо в бимолекулярных превращениях этих же групп:



Реакции (5.78) и (5.80) обычно записывают в общем виде:



Обрыв цепи. В отсутствие примесей цепи обрываются вследствие взаимодействия радикалов между собой по общим схемам:

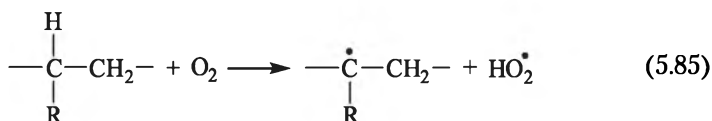


Что касается пероксидных продуктов, образующихся по реакции (5.83), то они при повышенных температурах также могут распадаться с образованием радикалов:



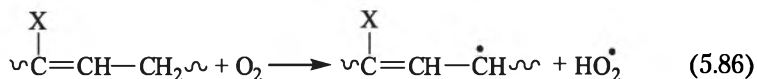
Спецификой реакций (5.76)–(5.84), протекающих при окислении полимеров, является высокая вязкость реакционной среды и значительная доля взаимодействия между только что образовавшимися радикалами, что приводит к низкому выходу как гидропероксидов (в реакции (5.77) $\alpha < 1$), так и образующихся при их распаде свободных радикалов. Другой особенностью окисления полимеров является неравномерность протекания этой реакции по массе: процесс мало затрагивает упорядоченные участки полимера (кристаллиты), а развивается преимущественно в аморфных зонах.

Как и при термопревращениях, зарождение цепи окисления начинается с наиболее активных связей макромолекул, например с окисления третичного атома водорода ($-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ в полипропилене или $-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$ в полистироле) или CH_2 -групп в α -положении к двойной связи в макромолекулах каучуков:

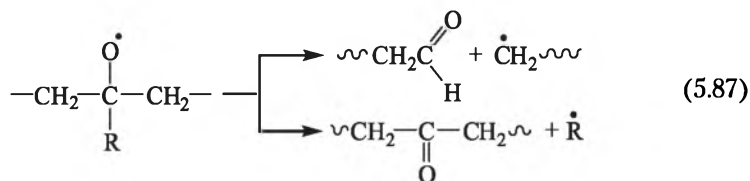


(здесь и ниже $\text{R} - \text{CH}_3$ или C_6H_5)

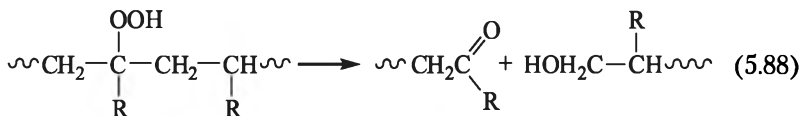




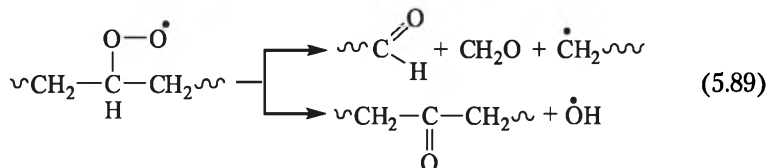
Через реакции (5.76)–(5.80), приведенные выше, алкильные радикалы (неспаренный электрон на атоме углерода) переходят в соответствующие окисные радикалы (неспаренный электрон на атоме кислорода), а превращения последних могут приводить к деструкции цепей или появлению в них кислородсодержащих групп:



Деструкция цепей происходит и вследствие превращения гидропероксидных групп:

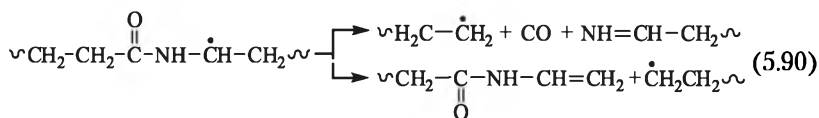


или пероксидных радикалов:



хотя в последнем случае возможно протекание реакции без деструкции цепи с образованием в ней карбонильных групп. Распад пероксидных радикалов протекает обычно при повышенных температурах (например, в полиэтилене при температуре выше 270°C).

В случае полиамидов деструкция цепей возможна и с участием алкильных радикалов, например:



Наряду с деструкцией окисление полимеров часто сопровождается сшиванием — образованием поперечных связей между макромолекулами, которые могут формироваться при рекомбинации радикалов RO^\bullet и R^\bullet , находящихся в разных макромолекулах и об-

разующихся при распаде гидропероксидов. Сшивание возможно также вследствие рекомбинации только алкильных радикалов.

Кинетическое рассмотрение окисления полимеров, включающего столь широкий набор реакций (схемы (5.74)–(5.84)), является достаточно сложной задачей, и его обычно проводят отдельно для различных типов процесса с использованием многочисленных допущений. На рис. 5.4 приведены три типа кинетических кривых окисления полимеров. Наиболее часто встречается автокаталитический тип кинетической кривой (рис. 5.4, а), когда после первоначального быстрого присоединения кислорода по активным центрам проявляется индукционный период, в течение которого формируются реакционные цепи окисления (протекание реакций образования радикалов R^\bullet , реагирующих с O_2). Дальнейший резкий рост скорости поглощения кислорода вызван развитием всех цепных радикальных реакций окисления. Уменьшение скорости окисления на завершающей части кинетической кривой (см. рис. 5.4, а) обусловлено истощением активных центров. Другие кинетические кривые (рис. 5.4, б и в) характеризуют процессы окисления с понижающейся и повышающейся во времени скоростью.

При анализе кинетики начальной стадии автокаталитического окисления пренебрегают реакцией (5.84), а также считают, что концентрация радикалов R^\bullet по сравнению с концентрацией радикалов RO^\bullet пренебрежимо мала. Далее полагают, что в начальной стадии окисления скорость образования гидропероксидов значительно превышает скорость их распада, и также пренебрегают последней. В этом случае для квадратичного обрыва цепей (скорость обрыва цепей окисления пропорциональна концентрации

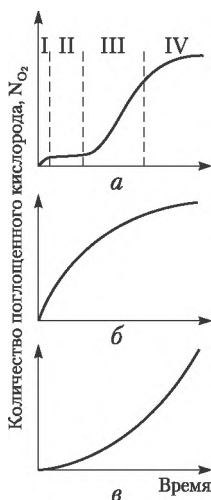


Рис. 5.4. Кинетические кривые поглощения кислорода при окислении полимеров:

а — автокаталитический процесс (I — быстрое начальное присоединение кислорода, II — индукционный период, III — автокаталитический период окисления; IV — понижение скорости из-за истощения активных центров); б — окисление с уменьшающейся скоростью; в — окисление с возрастающей во времени скоростью

радикалов в квадрате) получено следующее уравнение, показывающее изменение концентрации гидропероксидов во времени t :

$$[\text{ROOH}] = \alpha N_{\text{O}_2} = \frac{\alpha^2 \sigma k_2^2 k_4 [\text{RH}]^3 t^2}{8k_6}, \quad (5.91)$$

где N_{O_2} — количество кислорода в молях, поглощенное 1 кг полимера; α — коэффициент, учитывающий долю поглощенного кислорода, израсходованного на образование гидропероксидных групп; σ — доля свободных радикалов, образовавшихся при распаде гидропероксидных групп и участвующих в последующих превращениях (часть генерируемых по схеме $\text{ROOH} \rightarrow \text{RO}^\bullet + \bullet\text{OH}$ радикалов гибнет в результате рекомбинации).

Так как большинство параметров уравнения (5.91) — постоянные величины, его можно представить в более простом виде:

$$[\text{ROOH}] = \alpha N_{\text{O}_2} = A t^2, \quad (5.92)$$

где A — эмпирически подбираемый коэффициент.

Это уравнение показывает, что в начальный период окисления (после индукционного периода) количество поглощенного кислорода и концентрация образующихся гидропероксидов растут пропорционально квадрату времени.

С учетом индукционного периода t_0 уравнение (5.92) может быть представлено в более общем виде:

$$N_{\text{O}_2} = A(t - t_0)^2. \quad (5.93)$$

Уравнения (5.92) и (5.93) описывают только начальную стадию процесса окисления (после завершения индукционного периода). В случае линейного обрыва цепей (скорость этого процесса прямо пропорциональна концентрации радикалов в первой степени) получено несколько иное уравнение

$$[\text{ROOH}] = \alpha N_{\text{O}_2} = A' \exp \varphi t, \quad (5.94)$$

в котором $A' = w_0 / \sigma k_4 [\text{RH}]$ и $\varphi = \alpha \sigma k_2 k_4 [\text{RH}] / k_{\text{л}}$; w_0 — скорость зарождения цепи ($w_0 = f k_0 [\text{RH}] [\text{O}_2]$, при этом она пренебрежимо мала по сравнению со скоростью разветвления цепи); $k_{\text{л}}$ — константа скорости линейного обрыва.

Процессы окисления полимеров, скорость которых уменьшается во времени, хорошо подчиняются эмпирическому уравнению

$$N_{\text{O}_2} = (N_{\text{O}_2})_{\infty} [1 - \exp(-\chi t)], \quad (5.95)$$

где $(N_{\text{O}_2})_{\infty}$ — максимальное количество кислорода (моль/кг), которое полимер способен поглотить при окислении; χ — константа, зависящая от природы полимера.



В отличие от уравнения (5.93) уравнение (5.95) справедливо и для глубоких стадий процесса окисления.

Для описания самоускоряющихся процессов окисления без четкого выраженного индукционного периода используют выражение

$$N_{O_2} = \frac{(N_{O_2})_{\infty} [1 - \exp(-\chi_1 t)]}{1 + B \exp(-\chi_2 t)}, \quad (5.96)$$

в котором χ_1 и χ_2 — коэффициенты; $B = \frac{(N_{O_2})_{\infty} \chi_1}{w_0} - 1$.

Уравнения (5.93), (5.95) и (5.96) позволяют прогнозировать скорости эксплуатации изделий из полимеров на воздухе при различных температурах. Так, в ходе окисления полиэтилена в нем накапливаются кислородсодержащие группы, в первую очередь гидроксильные и карбоксильные, и одновременно протекают реакции деструкции и сшивания макромолекул, что приводит к изменению свойств этого полимера (рис. 5.5): возрастанию вязкости расплава и уменьшению относительного удлинения при разрыве, свидетельствующих о преобладании на начальной стадии реакции сшивания.

Из уравнений (5.92) или (5.93) при известных константах можно подсчитать, что началу заметного изменения физико-механических свойств полиэтилена соответствует поглощение им ~0,2 моль O_2 на 1 кг полимера. На практике обычно поступают наоборот: по количеству поглощенного кислорода рассчитывают время, в течение которого то или иное свойство полимера будет оставаться выше допустимого уровня. И хотя неизвестны точные зависимости между коэффициентами уравнений (5.93)–(5.96) и константами скоростей отдельных стадий окисления, можно

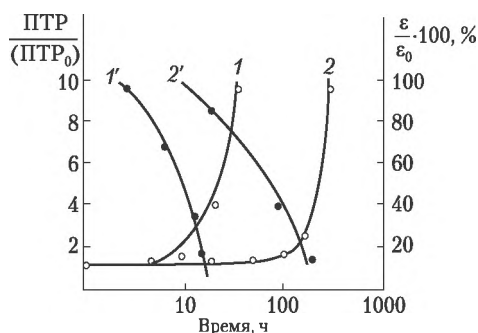


Рис. 5.5. Относительное изменение показателя текучести расплава ПТР (1, 2) и относительного удлинения при разрыве (1', 2') полиэтилена высокой плотности от времени выдержки на воздухе при 120°C (1, 1') и 100°C (2, 2')

считать, что как функции констант эти коэффициенты будут в достаточно широких пределах изменяться в соответствии с законом Аррениуса. Это позволяет экстраполировать данные ускоренных испытаний при повышенных температурах на температуры эксплуатации. Задаваясь определенной глубиной окисления, можно вычислить время достижения этой глубины при разных температурах или температуру, при которой полимер окисляется на заданную глубину в течение определенного промежутка времени (табл. 5.2).

Таблица 5.2

Температуры, соответствующие поглощению 0,2 моль кислорода на 1 кг полимера за 30 мин окисления

Полимер	Давление O ₂ , кПа	Температура, °С	Уравнение, используемое для описания окисления
Полиэтилен	40	170	(5.93)
Полипропилен	20	135	(5.93)
Полиизобутилен	20	135	(5.93)
Полистирол	27	205	(5.93)
Поливинилхлорид	27	205	(5.93)
Поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксид	20	230	(5.95)
Целлюлоза	40	260	(5.96)
Поликарбонаты	20	310	(5.93), (5.96)
Полипиромеллитимиды	20	390	(5.96)

Большинство полимеров, содержащих алифатические фрагменты в основных цепях, окисляются по автокаталитическому механизму (см. уравнение (5.93)).

Число разрывов цепей при окислительной деструкции определяют по уравнению (5.54); в случае унимодального ММР используют формулу

$$M_{w_t} = 2M_{w_0}/S_M^2(S_M - 1 + e^{-S_M}), \quad (5.97)$$

где M_{w_0} и M_{w_t} — исходное и текущее среднемассовые значения молекулярной массы; S_M — число разрывов на одну макромолекулу.

Контрольные вопросы и задания

1. Перечислите основные особенности реакций, протекающих на полимере.
2. Назовите возможные реакции деструкции макромолекул.



3. Перечислите известные вам типы реакций сшивания (вулканизации) макромолекул.
4. Приведите примеры циклизации при полимераналогичных превращениях.
5. Перечислите основные особенности радиационно-химических превращений полимеров на примере полиэтилена.
6. Укажите основные типы вулканизирующих агентов ненасыщенных каучуков.
7. Каковы основные стадии окислительных превращений полимеров?

Литература

1. Кочнова, З. А. Химия и физика высокомолекулярных соединений / З. А. Кочнова. — М. : изд-во РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2008.
2. Кулезнев, В. Н. Химия и физика полимеров / В. Н. Кулезнев, В. А. Шершнев. — 2-е изд. — М. : Колос С, 2007.
3. Моисеев, Ю. В. Химическая стойкость полимеров в агрессивных средах / Ю. В. Моисеев, Г. Е. Заиков. — М. : Химия, 1979.
4. Пахомов, П. М. Основы физики и химии полимеров / П. М. Пахомов. — Тверь : изд-во Тверского государственного университета, 2009.
5. Платэ, Н. А. Макромолекулярные реакции / Н. А. Платэ, А. Д. Литманович, О. В. Ноа. — М. : Химия, 1977.
6. Федтке, М. Химические реакции полимеров / М. Федтке. — М. : Химия, 1989.
7. Шляпников Ю. А. Антиокислительная стабилизация полимеров / Ю. А. Шляпников, С. Г. Кирюшкин, А. П. Марьин. — М. : Химия, 1986.
8. Шур, А. М. Высокомолекулярные соединения / А. М. Шур. — М. : Высшая школа, 1981.



Глава 6

ФИЗИКА ПОЛИМЕРОВ

По итогам изучения данной главы студенты должны:

знать

- природу мезоморфного строения полимеров;
- типы мезофаз полимеров;
- особенности кристаллического состояния полимеров;
- три физических состояния линейных аморфных полимеров;
- природу и особенности эластичности;
- особенности свойств стеклообразных полимеров;
- особенности свойств вязкотекучих полимеров;
- пять возможных типов упорядоченности в полимерах;

уметь

- оценивать кинетику кристаллизации полимеров;
- определять температуры фазовых и физических переходов в полимерах;
- отличать аморфный полимер от кристаллического;
- оценивать механические свойства полимера;

владеть

- методами оценки фазовых состояний полимеров;
 - методами оценки физических состояний полимеров.
-

Использование полимеров в различных отраслях техники и в быту обусловлено наличием у них определенного комплекса потребительских свойств, прежде всего физических. Так, для полимерных композиционных материалов, пленок и волокон важно сочетание высокой механической прочности с возможностями ее сохранения в условиях внешних воздействий (нагревание, химические воздействия среды); полимеры, используемые в качестве основы лакокрасочных материалов и покрытий, должны обладать высокими адгезионными показателями по отношению к защищаемой поверхности и максимальной длительностью защитного действия. Применение полимеров в качестве электроизоляционных материалов предопределяет наличие у них необходимого комплекса диэлектрических характеристик.

Физические свойства полимеров определяются их химическим строением — природой и характером атомов и групп, образующих



составные повторяющиеся звенья цепи, а также характером соединения этих звеньев. Наличие длинноцепных молекул, обладающих большей или меньшей гибкостью, обуславливает появление у полимеров ряда особых физических свойств, отсутствующих у низкомолекулярных тел (например, способности к большим обратимым деформациям). У полимеров отсутствует газообразное состояние — испарение макромолекул невозможно вследствие чрезвычайно высокой энергии, необходимой для их разделения; эта энергия на много порядков превышает энергию химических связей в цепях полимерных молекул, поэтому попытки испарения полимеров нагреванием приводят к разрыву макромолекул, т.е. к их термической деструкции.

Длинноцепочечное строение полимерных молекул предопределяет специфику фазовых и агрегатных состояний полимеров, которые во многом отличаются по закономерностям формирования фаз и переходов между ними от соответствующих состояний низкомолекулярных тел.

6.1. Особенности упорядоченного состояния полимеров

Основным критерием для отнесения вещества к тому или иному фазовому состоянию (газообразному, аморфному или кристаллическому) является наличие определенного порядка в расположении частиц (*структурных элементов*) данного вещества. В случае кристаллического фазового состояния частицы вещества располагаются в пространстве в дальнем трехмерном порядке, образуя кристаллическую решетку (дальним называется порядок, в несколько сотен или тысяч раз превышающий расстояние между частицами). В случае низкомолекулярных кристаллических тел в узлах решетки кристалла могут находиться атомы (кристалл алмаза), молекулы (кристалл нафталина) или ионы (кристалл хлорида натрия).

Аморфное (жидкое) состояние характеризуется ближним порядком в расположении частиц вещества (ближним называется порядок, распространяющийся на расстояние, соизмеримые с размерами частиц). Группы согласованно расположенных частиц аморфного тела (твердого или жидкого), в которых соблюдается ближний порядок, обычно называют *роями*. За пределами роя корреляция (согласованность) в расположении частиц нарушается.

Существующее только у низкомолекулярных тел газообразное фазовое состояние характеризуется отсутствием каких-либо корреляций в расположении частиц.



Агрегатные состояния тел различают по характеру теплового движения частиц (*кинетических элементов*), образующих эти тела. Частицы газа (обычно молекулы или атомы) осуществляют колебательные, вращательные и поступательные движения, при этом энергия взаимодействия между частицами U значительно меньше кинетической энергии частиц, $U \ll kT$. Для твердого агрегатного состояния тел характерна обратная зависимость $U \gg kT$, а для жидкости $U \sim kT$.

В отличие от низкомолекулярных тел, для которых структурные и кинетические элементы обычно совпадают (это частицы тела — молекулы, атомы или ионы), в полимерных телах кинетическими элементами в зависимости от температуры могут быть атомы и группы атомов, образующие цепи, участки макромолекул (сегменты), а также макромолекулы в целом, перемещающиеся, например, в процессах течения полимеров. В связи с установленной возможностью существования полимеров в кристаллическом или аморфном фазовом состоянии возникает вопрос о структурном элементе, который должен находиться в узлах решетки кристаллического полимера: составное повторяющееся звено, сегмент или вся макромолекула? Ответ на этот вопрос требует предварительного рассмотрения природы и особенностей мезоморфного состояния веществ.

6.1.1. Мезоморфное состояние веществ

Многие кристаллические вещества органической или неорганической природы после плавления образуют жидкости с ярко выраженной ассоциацией молекул, характеризующиеся определенным порядком в их расположении. При последующем повышении температуры этот порядок нарушается и вещество переходит в состояние истинной жидкости. Следовательно, мезоморфное состояние — это переходное, промежуточное (*греч.* мезос — промежуточный) состояние между кристаллами и жидкостью, формирование которого обусловлено способностью системы сохранять определенный порядок после плавления кристалла. Известны два типа мезофаз: *пластические кристаллы* и *жидкие кристаллы*. Первые характерны для веществ, молекулы которых имеют форму, близкую к сферической; образование жидких кристаллов возможно в случае веществ, имеющих асимметричные стержнеобразные молекулы с большим отношением длины к диаметру.

Жидкие кристаллы образуют многие органические вещества, состоящие из жестких стержнеподобных молекул (табл. 6.1). При обычных температурах все приведенные в табл. 6.1 вещества являются кристаллическими; при достижении температуры плавления ($T_{пл}$) они переходят в состояние мутной непрозрачной жид-



Таблица 6.1

Примеры некоторых жидкокристаллических низкомолекулярных соединений

Соединение	Формула	Тип жидкого кристалла	$T_{\text{жкр}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{жкр}}, ^\circ\text{C}$
<i>n</i> -Азоксанизол		Нематический	116	133
<i>n</i> -Пропокси-бензойная кислота		То же	145	154
4-Пропил-4'-этилди-фенил-4-карбоксилат		Смектический	102	103
Этил- <i>n</i> -азоксибензоат		То же	114	122
Нона-2,4-диеновая кислота	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCOOH}$	Нематический	23	49
Этил- <i>n</i> -азоксицин-намаг		Смектический	141	264
4,4'-Ди-(бензил-иденамино)дифенил		Нематический	234	260
<i>n</i> -Амил- <i>n</i> -(4-циано-бензилденамино)циннамат		Холестерический	—	—

кости, которая при последующем нагревании становится прозрачной (изотропной); температуру, при которой это происходит, называют *температурой просветления* ($T_{пр}$). При температуре плавления разрушается дальний трехмерный порядок в расположении асимметричных стержнеобразных молекул (см. табл. 6.1), однако определенный порядок в расположении молекул сохраняется. Это может быть взаимно согласованное расположение молекул вдоль одной оси (рис. 6.1, *а*), такой тип жидкого кристалла называют *нематическим*. Ориентация стержнеподобных молекул вдоль одной оси возможна и послойно (рис. 6.1, *б*) — такой тип жидкого кристалла называют *сметическим*. Послойная ориентация молекул в жидкокристаллическом теле возможна и таким образом, что они располагаются взаимно параллельно по плоскостям, при этом их большие оси при переходе от одной плоскости к другой постепенно меняют направление ориентации (рис. 6.1, *в*) — такие жидкие кристаллы называют *холестерическими* (из-за склонности к образованию мезофазы этого типа производных холестерина — но не самого холестерина!). Одним из внешних признаков холес-

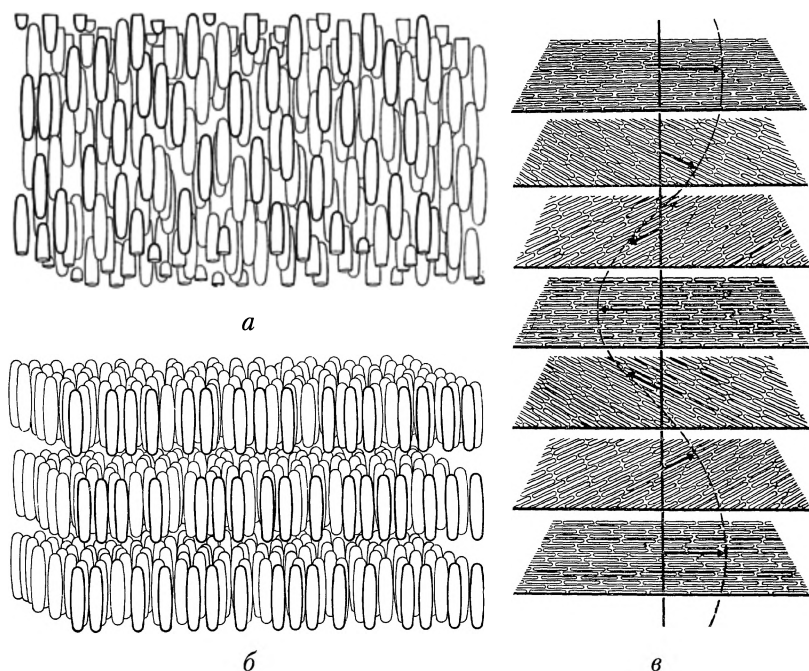


Рис. 6.1. Схематическое изображение расположения жестких асимметричных молекул при образовании жидких кристаллов нематического (*а*), сметического (*б*) и холестерического (*в*) типов



терической мезофазы является образование жидкостей, переливающихся при течении всеми цветами радуги (как на радужной пленке нефтепродуктов на поверхности воды).

В первом приближении принято считать, что аморфным веществам соответствует нульмерный порядок в расположении частиц (молекул в рассматриваемых случаях), нематическим жидким кристаллам — одномерный (вдоль оси, параллельной большим осям молекул), смектическим — двухмерный и кристаллам — трехмерный. В смектической мезофазе кроме ориентационного порядка, свойственного нематикам, существует координационный (трансляционный) порядок, отражающий регулярность чередования смектических слоев, т.е. их трансляцию (повторение) вдоль некоторой оси.

В холестерической мезофазе сочетается нематическая упорядоченность в пределах одной плоскости с существованием регулярной спиральности семейства таких плоскостей.

Температурный интервал существования жидкокристаллического состояния может быть различным: от одного до нескольких десятков градусов (см. табл. 6.1). Некоторые органические вещества склонны к проявлению полимезоморфизма: они обнаруживают несколько переходов внутри мезофазы, например «кристалл — смектическая мезофаза — нематическая мезофаза — изотропная жидкость». Примеры множественных переходов для некоторых веществ и температуры этих переходов даны в табл. 6.2.

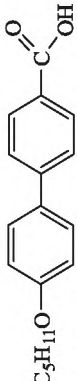
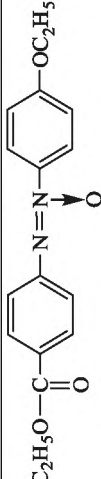
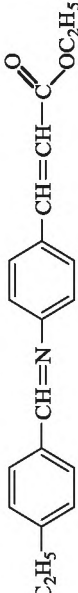
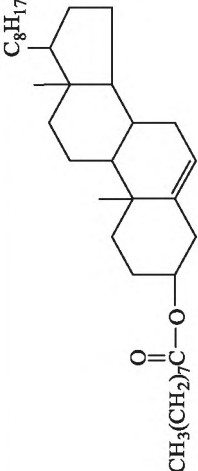
Наличие определенного порядка в расположении молекул сказывается на свойствах жидкокристаллических тел, в частности в проявлении анизотропии этих свойств.

Образование при плавлении кристалла мутной или переливающейся разноцветной жидкости (жидкого кристалла) и есть проявление анизотропии оптических свойств. От изотропной жидкости жидкокристаллические системы отличаются также по вязкости, теплоемкости и другим свойствам, обусловленным наличием порядка в системе.

Переход «кристалл — жидкость» есть фазовый переход первого рода, характеризующийся определенной теплотой плавления; в случае образования при плавлении кристалла мезофазы и ее последующего разрушения с переходом в изотропную жидкость обычный фазовый переход «кристалл — жидкость» как бы разделяется на два — при $T_{пл}$ (переход «кристалл — мезофаза») и при $T_{пр}$ (переход «мезофаза — изотропная жидкость»); оба перехода характеризуются своей теплотой плавления, причем большая теплота плавления соответствует первому переходу при $T_{пл}$. Именно по данным калориметрических измерений и определяют, как правило, температуры переходов при образовании ($T_{пл}$) и разрушении ($T_{пр}$) мезофазы (см. табл. 6.1 и 6.2).

Таблица 6.2

Примеры некоторых полимезоморфных жидких кристаллов

Соединение	Формула	Тип мезофаз* и температуры переходов, °С
4'- <i>n</i> -Пентилокси- фенил-4-карбоновая кислота		$227 \rightleftharpoons \text{СМ} \xrightarrow{229} \text{НМ} \xrightarrow{275} \text{ИЖ}$
<i>n</i> -Этоксифенилен- <i>n</i> -азоксиэтилбензоат		$76 \rightleftharpoons \text{СМ} \xrightarrow{83} \text{НМ} \xrightarrow{112} \text{ИЖ}$
Этил- <i>n</i> - (4-этоксифенилиден- амино)циннамат		$78 \rightleftharpoons \text{СМ-1} \xrightarrow{110} \text{СМ-2} \xrightarrow{154} \text{ИЖ}$ $\text{НМ} \xrightarrow{154} \text{ИЖ}$
Холестерил- пеларгонат		$78 \rightleftharpoons \text{СМ} \xrightarrow{79} \text{ХЛ} \xrightarrow{90} \text{ИЖ}$

* К – кристалл, СМ – смектическая, НМ – нематическая, ХЛ – холестерическая мезофаза, ИЖ – изотропная жидкость. Температуры переходов указаны над стрелками.



Рассмотренные выше различные типы жидких кристаллов образуются при плавлении кристаллических тел; их называют *термотропными жидкими кристаллами*. Однако формирование определенного порядка в расположении анизометричных молекул возможно и в среде инертного растворителя при достижении определенной концентрации этих молекул. Жидкие кристаллы, образующиеся в растворах, называют *лиотропными жидкими кристаллами*. Как будет показано ниже, этот тип упорядочения наиболее характерен для некоторых классов полимеров.

Пластические кристаллы образуются при плавлении кристаллических веществ, молекулы которых имеют сферическую или близкую к ней форму. Примеры пластических кристаллов приведены в табл. 6.3.

Таблица 6.3

Температуры переходов некоторых пластических кристаллов

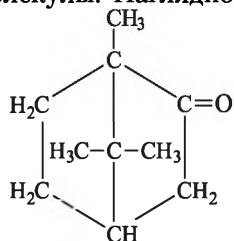
Соединение	$T_1, ^\circ\text{C}^*$	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}^{**}$
Камфора	23	180
CH_4	-253	-183
CCl_4	-48	-23
$\text{C}(\text{CH}_3)_4$	-133	-17
Гексаметилдисилан	-52	14
Циклогексан	-87	7
HCl	-175	-114

* Температура перехода «кристалл — пластический кристалл».

** Температура перехода «пластический кристалл — изотропная жидкость».

При плавлении кристалла, в узлах решетки которого находятся молекулы сферической формы, и переходе его в мезоморфное состояние пластического кристалла положение молекул в узлах решетки не изменяется, т.е. сохраняется дальний трехмерный порядок, но при этом нарушается строго определенное для кристаллического состояния расположение в пространстве атомов и групп атомов, образующих сферические молекулы. Наглядно

это можно представить на примере камфоры



в мезоморфном состоянии которой ориентация в пространстве метильных и карбонильной групп может быть произвольной. В случае пластического кристалла наряду с колебательными движениями молекул в узлах решетки появляется возможность и вращательного движения, приводящего к произвольному расположению отдельных фрагментов молекул.

В отличие от способных к течению жидкокристаллических мезоморфных тел пластические кристаллы, как правило, сохраняют свою форму, но легко подвергаются необратимым деформациям при действии сравнительно небольших нагрузок. Как и в случае жидких кристаллов, температуры переходов «кристалл — пластический кристалл» (T_1) и «пластический кристалл — изотропная жидкость» ($T_{пл}$) определяют по данным калориметрии или дифференциального термического анализа. Однако их можно оценить и по температурной зависимости какого-либо свойства, связанного с тепловым движением, например диэлектрической проницаемости.

6.1.2. Глобулярные кристаллы полимеров

Если взять разбавленный раствор гибкоцепного монодисперсного полимера в термодинамически плохом растворителе, то макромолекулы в таком растворе будут находиться в виде компактных шариков-глобул одинакового размера (полимер монодисперсен!). При осторожном концентрировании такого раствора (например, испарением растворителя в вакууме без нагревания) макромолекулы-глобулы, сближаясь, могут расположиться в определенном порядке, образовав кристаллическую решетку. При этом из раствора выпадают правильной формы и, часто, достаточно крупные и хорошо ограненные кристаллы. Образование таких кристаллов характерно для природных полимеров — белков и нуклеиновых кислот, отличающихся для каждого конкретного полимера строгой монодисперсностью и одинаковым строением цепей. В табл. 6.4 дано несколько полимеров, образующих кристаллы, в узлах решетки которых расположены макромолекулярные глобулы — эти кристаллы получили название *глобулярных*.

Характерной особенностью глобулярных монокристаллов полимеров является наличие в межглобулярном пространстве монокристалла некоторого количества растворителя, удаление которого приводит, как правило, к разрушению кристаллов. Вторая особенность глобулярных кристаллов полимеров — несовпадение структурных и термодинамических критериев кристаллической фазы. С точки зрения термодинамики глобулярные кристаллы



Таблица 6.4

Глобулярные кристаллы некоторых природных полимеров

Полимер (белок или вирус)	Содержание воды, %	Плотность, г/см ³	Параметры кристаллической решетки $a \times b \times c \cdot 10$, нм	Молекулярная масса $M \cdot 10^{-3}$
Зп-соль инсулина	5,4	1,306	$74 \times 74 \times 30$	5,7
Рибонуклеаза	12,5	1,341	$36 \times 40 \times 52$	13,7
Сывороточный альбумин	52,6	1,145	$60 \times 61 \times 112$	17,5
Вирус некроза табака	21,4	1,317	$157 \times 154 \times 147$	1850,0
Вирус кустистой карликовости томатов	55,0	1,286	$386 \times 386 \times 386$	10 600,0

имеют все признаки кристаллической фазы — границу раздела, температуру плавления и др. Однако при анализе их структурными методами, например методом дифракции рентгеновских лучей (рентгенография), они оказываются подобными аморфным веществам, т.е. не обнаруживают характерной для кристаллических тел дифракционной картины. Следовательно, с позиций структурных критериев глобулярные кристаллы представляют собой аморфную фазу.

Причина указанного противоречия заключается в двойственности структурных элементов рассматриваемых систем — глобулярных кристаллов.

Если считать свернутые в компактные глобулы макромолекулы структурными элементами, то в отношении этих элементов в системе соблюдается дальний трехмерный порядок, позволяющий считать данное вещество кристаллическим. В то же время внутри глобул такой порядок отсутствует в отношении составных повторяющихся звеньев цепей: порядок в их расположении является ближним, характерным для аморфных тел.

Можно отметить, что глобулярные кристаллы полимеров оказываются подобными пластическим кристаллам низкомолекулярных тел: в обоих случаях наблюдается дальняя пространственная корреляция в расположении молекул вещества при отсутствии таковой в отношении отдельных частей молекул (атомов, радикалов, составных повторяющихся звеньев). Поэтому глобулярные кристаллы полимеров можно с полным основанием отнести к мезоморфному состоянию, хотя эта точка зрения и не является общепринятой.

Исходя из формального критерия кристаллической фазы — наличия дальнего трехмерного порядка в расположении частиц



вещества (а таковыми для полимеров являются макромолекулы), многие авторы считают глобулярные кристаллы истинно кристаллической фазой, несмотря на отсутствие структурных критериев этой фазы.

6.1.3. Лиотропные жидкие кристаллы жесткоцепных полимеров

Если в разбавленном растворе находится полимер, имеющий жесткие стержнеобразные макромолекулы, то с увеличением их числа в растворе произвольное расположение этих молекул становится все менее вероятным и при достижении некоторой критической концентрации дальнейшее увеличение числа стержней в системе станет невозможным без взаимного упорядочения части из них. В результате должно последовать разделение системы на две фазы: в одной молекулы-стержни будут расположены согласованно, в другой — произвольно. При еще большем увеличении содержания макромолекул в растворе доля упорядоченной фазы будет возрастать и в конце концов система станет однофазной, причем все молекулы будут взаимупорядоченными.

П. Флори вывел следующее приближенное соотношение между критической объемной концентрацией $v_2^{\text{крит}}$, при которой в растворе жестких цепей начинается их упорядочение, и степенью асимметрии x (отношения длины макромолекулы к ее диаметру):

$$v_2^{\text{крит}} = \frac{8}{x} \left(1 - \frac{2}{x} \right). \quad (6.1)$$

На рис. 6.2 представлен график, иллюстрирующий данную зависимость. Предельная степень асимметрии, при которой чистый полимер без растворителя способен переходить в упорядоченное состояние, равна примерно 7.

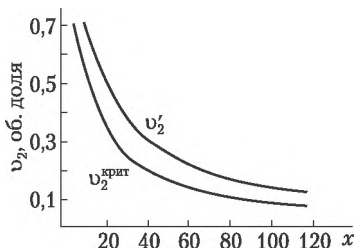


Рис. 6.2. Теоретические кривые составов сосуществующих фаз в системе «жесткоцепной полимер — растворитель» при различных степенях асимметрии макромолекул x :

$v_2^{\text{крит}}$ — состав равновесной изотропной фазы;
 v_2' — состав равновесной анизотропной фазы

Как следует из рис. 6.2, каждой длине абсолютно жесткой цепи (стержня) соответствует своя критическая концентрация $\nu_2^{\text{крит}}$, при которой в растворе появляется анизотропная фаза с упорядоченным расположением цепей, при этом их концентрация в этой фазе ν_2' будет, естественно, выше, чем в фазе изотропного раствора. При достаточно больших степенях асимметрии x (больших молекулярных массах жесткоцепных молекул) отношение концентраций макромолекул в фазе изотропного и анизотропного растворов стремится к 1,56, а сами эти концентрации связаны с x простыми соотношениями

$$\nu_2^{\text{крит}} = \frac{8}{x} \quad \text{и} \quad \nu_2' = \frac{12,5}{x}.$$

Также очевидно, что чем длиннее жесткие цепи, тем при меньшей их концентрации в растворе начинается образование анизотропной фазы.

Выражение (6.1) и зависимости рис. 6.2 справедливы для случая атермического смешения, когда между макромолекулами и растворителем нет специфических взаимодействий, т.е. параметр термодинамического взаимодействия χ_1 (константа Хаггинса) равен нулю. Но состояние системы «жесткоцепной полимер — растворитель» резко изменяется, если параметр χ_1 не равен нулю. Общий вид фазовой диаграммы, теоретически предсказанный Флори для жестких стержней с $x = 100$ и связывающий составы сосуществующих фаз и значения χ_1 , представлен на рис. 6.3, а. Можно отметить, что на диаграмме проявляются три области: I — изотропный раствор, II — двухфазная область сосуществования изотропного и анизотропного растворов, III — область существования только анизотропного раствора.

Так как параметр взаимодействия χ_1 связан с температурой, то диаграмму фазового состояния раствора жесткоцепного полимера в зависимости от его состава удобнее представлять в координатах «температура — состав» (рис. 6.3, б, в). Узкая область сосу-

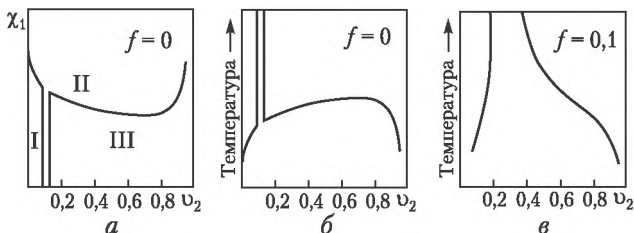


Рис. 6.3. Диаграммы фазового состояния растворов жесткоцепных полимеров с $x=100$ в координатах « χ_1 — состав» при $f=0$ (а); в координатах «температура — состав» при $f=0$ (б) и при $f=0,1$ (в)

существования двух фаз с повышением температуры (уменьшением χ_1) сужается и в принципе должна сходиться в точке, соответствующей гипотетической температуре перехода чистого полимера из изотропного в жидкокристаллическое состояние.

Образование областей с упорядоченным расположением макромолекул в растворе существенным образом зависит от жесткости их цепей: при отклонении конформации цепи от формы идеально жесткого стержня возрастают возможности их неупорядоченного расположения и для перехода в мезофазу требуется более высокая концентрация макромолекул. Для гибкоцепных полимеров такой переход вообще невозможен, так как независимо от концентрации цепей в растворе вследствие их гибкости они сохраняют способность к изотропному расположению своих сегментов в растворе. Следовательно, должна существовать граница в жесткости (гибкости) цепей, ниже которой они не способны к образованию анизотропной фазы в растворе.

В дополнение к рассмотренным в п. 1.4 критериям гибкости макромолекул (квадрат расстояния между концами цепи, квадрат радиуса инерции, сегмент Куна, персистентная длина цепи) Флори ввел еще один критерий — параметр равновесной изогнутости цепей f : для идеально жесткого стержня $f = 0$, для предельно гибкой цепи $f = 1$. В интервале f от 0 до 0,63 макромолекулы могут совершать переход в упорядоченное состояние, а при $f > 0,63$ — нет. Флори получил выражение, связывающее параметр f с квадратом расстояния между концами цепи \bar{h}^2 и длиной цепи при полном ее растяжении $h_{\text{макс}}$:

$$\frac{\bar{h}^2}{h_{\text{макс}}^2} = l^2 \frac{2-f}{f}, \quad (6.2)$$

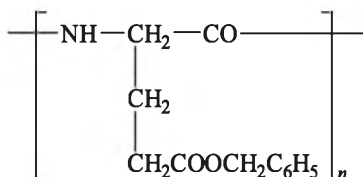
где l — длина одного звена цепи.

Для критического значения ($f_{\text{крит}} = 0,63$) получено

$$\left(\frac{\bar{h}^2}{h_{\text{макс}}^2} \right) = 2,16l.$$

Согласно расчетам все полимеры, невозмущенные конформации которых более вытянуты, чем у полистирола, должны предпочтительно находиться в упорядоченном состоянии (но ни один из виниловых полимеров не имеет более вытянутых конформаций макромолекул, чем полистирол). Однако производные целлюлозы достаточно жестки (для трибутирата и тринитрата целлюлозы f соответственно равно 0,140 и 0,074), и для них в определенных условиях (нагревание, набухание) возможен переход в анизотропное состояние, т.е. самоупорядочение.

Изложенные выше теоретические предпосылки Флори об упорядочении в растворах жесткоцепных полимеров в дальнейшем были подтверждены экспериментально. На рис. 6.4 приведена фазовая диаграмма для раствора в диметилформамиде синтетического полипептида — поли- γ -бензил-*L*-глутамата



Этот полимер в среде некоторых растворителей (в том числе и в диметилформамиде) приобретает конформацию жесткой α -спирали, стабилизированной внутримолекулярными водородными связями. На рис. 6.4 диаграмма раствора поли- γ -бензил-*L*-глутамата хорошо соответствует теоретической диаграмме Флори (см. рис. 6.3, б).

Многообразие типов структурных образований обнаружено в растворе другого жесткоцепного полимера — поли-*n*-бензамида в серной кислоте (рис. 6.5, а). Диаграмма этой системы совпадает с предсказаниями теории Флори, за исключением области пониженных температур и повышенных концентраций полимера, где в растворе возможно образование кристаллосольватов — кристаллических образований, сформированных из сольватированных растворителем макромолекул. Интересным является изменение состояния раствора с постоянной концентрацией полимера при различных температурах (вертикальная штрих-пунктирная линия на рис. 6.5, а). При нагревании раствора, в котором находятся в равновесии изотропная фаза и кристаллосольват, в точке 1 происходит переход изотропной части системы в анизотропную (ма-

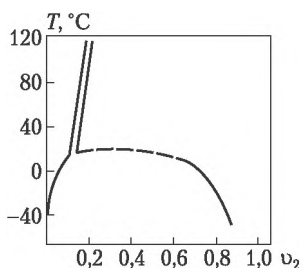


Рис. 6.4. Диаграмма фазового состояния системы «поли- γ -бензил-*L*-глутамат — диметилформамид» в координатах «температура — состав» (v_2 — концентрация полимера; пунктиром показана область недостоверных данных)

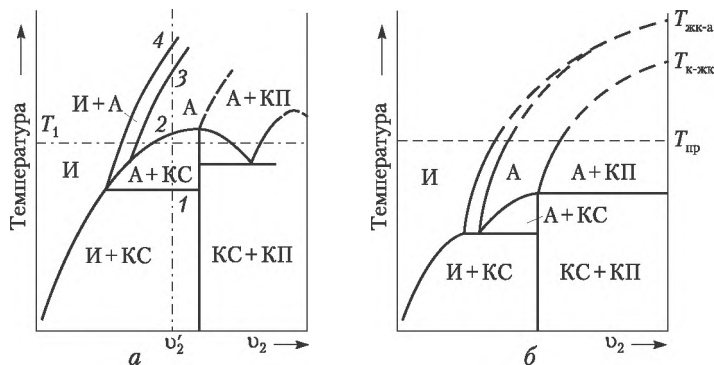


Рис. 6.5. Диаграммы фазового состояния системы «поли-*n*-бензамид — серная кислота» (а) и общий вид такой же диаграммы для системы «ароматический полиамид пара-структуры — растворитель» (б)

кромолеккулы упорядочиваются), а в точке 2 — распад кристалло-сольвата с переходом всей системы в фазу анизотропного раствора. При дальнейшем нагревании (точка 3) в анизотропном растворе появляется изотропная фаза; последующий переход в полностью изотропное состояние раствора может быть не достигнут из-за начинающегося термического разложения растворителя (или полимера), поэтому точка 4 для этого перехода поставлена условно.

Аналогично при постоянной температуре путем изменения концентрации поли-*n*-бензамида в серной кислоте также можно получить пять различных состояний системы (горизонтальная штрихпунктирная линия на рис. 6.5, а): изотропный раствор при малых концентрациях, двухфазную систему, изотропный и анизотропный растворы, чисто анизотропный раствор, его смесь с кристалло-сольватом и, наконец, смесь последнего с кристаллическим полимером.

Уточненная общая диаграмма состояния системы «ароматический жесткоцепной полиамид пара-структуры — растворитель» (серная кислота или амидные растворители) показана на рис. 6.5, б. Ее отличительной особенностью является наличие предельной температуры химической и термической устойчивости полимера в данном растворителе (штриховая линия при $T_{пр}$). Выше $T_{пр}$ диаграмма практически не реализуется, и ее ход в этой области гипотетичен, так же как и наличие гипотетических температур перехода «кристаллический полимер — жидкокристаллический полимер» и «жидкокристаллический полимер — аморфный полимер».

Приведенные диаграммы (рис. 6.5) имеют важное практическое значение, поскольку жесткоцепные полимеры имеют высокие

температуры плавления или размягчения и их перерабатывают только из растворов. Поэтому концентрация раствора и температура его переработки во многом определяют механические свойства формируемых из него изделий, обычно пленок и волокон. Именно при переработке анизотропных растворов жесткоцепных полиамидов пара-структуры получают сверхвысокопрочные волокна, превосходящие по удельной прочности стальные в 5–6 раз. Эффект высокой прочности достигается предварительным согласованным расположением цепей в жидкокристаллическом растворе, ориентацией их в потоке вдоль оси формируемого волокна и фиксации этого расположения при формировании волокна в осадительную ванну.

В отличие от низкомолекулярных жидких кристаллов тип образующихся в растворе жесткоцепного полимера мезофаз не всегда четко определен: учитывая полидисперсность синтетических жесткоцепных полимеров, можно считать для них более предпочтительным нематический тип лиотропных жидких кристаллов.

Образование в растворах жидкокристаллических структур с упорядоченным расположением макромолекул делает возможным переход системы в истинно кристаллическое состояние. Если упорядоченные цепи построены регулярно, то в них по характеру соединения составных повторяющихся звеньев уже реализуется дальний одномерный порядок и создаются необходимые предпосылки для образования трехмерного порядка в расположении этих звеньев, т.е. кристаллизации, фиксируемой методами структурного анализа. Такая возможность и показана на рис. 6.5, б; в фазе анизотропного раствора регулярно построенного жесткоцепного полимера наблюдается формирование фазы кристаллического полимера. Особенности кристаллизации полимеров и связь морфологических структур образующихся кристаллов с условиями процесса и гибкостью цепей рассмотрены ниже.

6.1.4. Кристаллические полимеры

Большинство промышленных полимеров — полиолефины, полиамиды, полиэфир — состоят из макромолекул высокой или средней гибкости (размер сегмента Куна до 5 нм — см. табл. 1.7), характеризуются параметром равновесной изогнутости ($f > 0,63$) и не образуют вследствие этого жидкокристаллических структур в растворе, однако при регулярном построении цепей способны к кристаллизации из расплава или раствора. Если макромолекулы построены регулярно, т.е. составные повторяющиеся звенья соединены друг с другом в строго определенном порядке и с одинаковой пространственной ориентацией боковых заместителей



(стереорегулярные полимеры), то в этом случае уже реализуется дальний *одномерный порядок* в расположении звеньев и переход к трехмерному порядку легко осуществим при понижении температуры расплава или раствора. Образование дальнего трехмерного порядка в расположении составных звеньев цепей кристаллических полимеров определяют по данным структурного анализа, в частности методом дифракции рентгеновских лучей.

Дифракционные картины низкомолекулярных кристаллов и кристаллических полимеров существенно различаются (рис. 6.6): дифрактограммы полимеров характеризуются наличием более широких кристаллических рефлексов и присутствием так называемого аморфного гало — области диффузионного рассеяния рентгеновских лучей аморфными областями. Следовательно, одновременно с кристаллическими областями в кристаллизующихся полимерах присутствуют и аморфные участки, в которых составные звенья макромолекул располагаются в ближнем порядке. При этом в отличие от двухфазных низкомолекулярных систем (например, «лед — вода») указанные две фазы в кристаллическом полимере разделить нельзя.

Методом дифракции рентгеновских лучей под малыми углами были оценены размеры кристаллических областей — они оказались в пределах 5–25 нм, что значительно меньше, чем абсолютная длина одной цепи. Эти экспериментальные факты послужили основой для создания двухфазной модели кристаллического строения полимеров (рис. 6.7), в соответствии с которой каждая макромолекула может принимать участие в образовании нескольких кристаллических областей (их называют кристаллитами). В кристаллите все участки образующих его цепей располагаются согласованно в дальнем трехмерном порядке; за пределами кристаллитов звенья выходящих из них цепей располагаются в ближ-

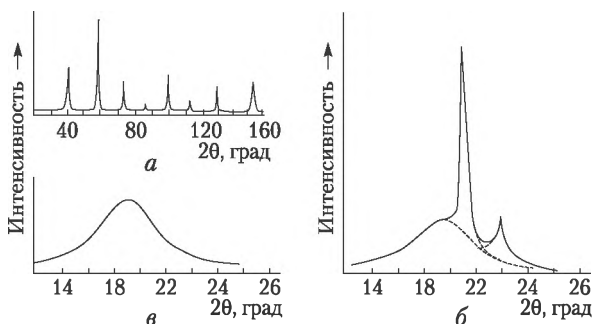


Рис. 6.6. Дифрактограммы низкомолекулярного кристалла (а) и полиэтилена при 25°С (б) и выше температуры плавления (в)

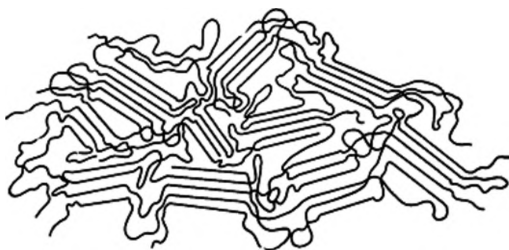


Рис. 6.7. Модель двухфазного строения кристаллического полимера (модель «бахромчатой мицеллы»)

нем порядке. Каждая цепь может принимать участие в формировании нескольких кристаллитов, разупорядочиваясь в промежутках между ними. В противоположность первоначальному предположению о хаотическом перепутывании участков цепей в междокристаллитном пространстве в последующем приняли, что они располагаются здесь более или менее согласованно.

В 1958 г. Э. Келлер, исследуя кристаллизацию полиэтилена из разбавленных растворов (0,01–0,1%) при температурах 80–100°C, впервые получил крупные тонкие ромбовидной формы пластинчатые монокристаллы этого полимера. Несмотря на внешнее совершенство этих монокристаллов, их рентгенограммы были подобны приведенной на рис. 6.6, т.е. они содержали определенное количество аморфной фазы (до 30%). Было также найдено, что основные цепи макромолекул всегда располагаются в этих монокристаллах перпендикулярно большой плоскости монокристаллов, а размеры составляющих их первичных кристаллитов те же 10–20 нм. Исходя из этих экспериментальных фактов, подтвержденных и на примере других кристаллических гибкоцепных полимеров, было предложено складчатое строение первичных кристаллов. Кристаллизация происходит со складыванием макромолекул и образованием первичных микропластинок (ламелей), схематически показанных на рис. 6.8, а и имеющих толщину порядка 10–20 нм. Характерной особенностью первичных ламелей является то, что каждая цепь, складываясь путем изгибания на 180°, многократно входит и выходит из ламели, при этом в местах изгиба (складках) порядок в расположении составных звеньев нарушается. Поэтому нижняя и верхняя поверхности ламелей, на которых находятся складчатые участки макромолекул, относятся к аморфной фазе. Наряду с регулярным складыванием (место выхода цепи из ламели расположено рядом с местом ее нового входа в ламель) возможно и нерегулярное складывание, когда цепи входят в ламель в более удаленных от точки выхода местах, что увеличивает раз-



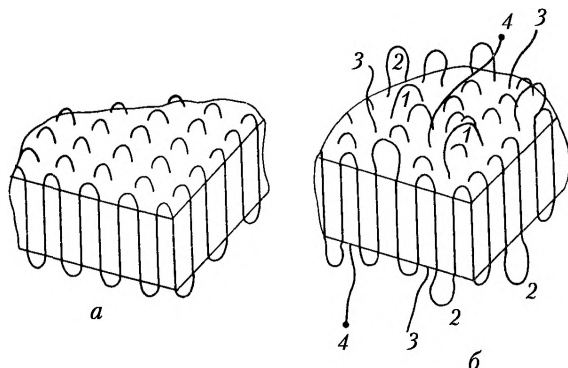


Рис. 6.8. Схематическое изображение первичных ламелей, образующихся в процессе кристаллизации гибкоцепных полимеров с регулярным (а) и нерегулярным складыванием макромолекул (б):

1 — нерегулярная складка; 2 — петля; 3 — проходные цепи, соединяющие ламели; 4 — концы цепей

мер складок (образование петель) и повышает долю аморфной фазы. Более длинные складки (петли) могут образовываться и при регулярном складывании, особенно при наличии в рядом расположенных участках цепей дефектных звеньев, нарушающих кристалличность и «выталкиваемых» во внекристаллическую зону поверхностных складок и петель.

Часть цепей, выйдя из ламели, может в нее не вернуться, а примет участие в образовании другой ламели — таким путем образуются так называемые проходные участки цепей, соединяющие ламели между собой и также входящие в аморфную прослойку между ними. На основании экспериментальных исследований и расчетов установлено, что среднее число элементарных звеньев, приходящихся на одну складку или петлю, для полиэтилена составляет около 9, а для кристаллизующегося изотактического полистирола — примерно 37. Толщина каждого поверхностного слоя первичных ламелей полиэтилена составляет около 2,5 нм; следовательно, два неупорядоченных слоя общей толщиной ~5 нм приходится на упорядоченную часть ламели толщиной 10–20 нм. В межламеллярном пространстве, образующем аморфную часть кристаллического полимера со складчатыми цепями, размещаются также концы макромолекул (они отличаются по химическому строению составного повторяющегося звена), дефектные и аномальные звенья с прилегающими к ним нормальными участками, места разветвлений, а также не вошедшие в ламели отдельные макромолекулы, особенно олигомерные. Дефекты структуры могут присутствовать и внутри ламелей — это петли недостаточно хорошо уложен-

ных участков цепей, оказавшиеся внутри аномальные звенья и концы и другие дефекты, характерные и для реальных низкомолекулярных кристаллов.

Причины складывания макромолекул при кристаллизации чисто энергетические: кристаллическая фаза отделена от аморфной поверхностью раздела и характеризуется определенной поверхностной энергией. Первичная ламель, «собранная» из какого-то числа сложенных цепей, имеет на несколько порядков меньшую поверхность, чем кристаллический агрегат из такого же числа полностью вытянутых цепей, и, следовательно, имеет меньшую поверхностную энергию. Правда, в местах изгибания цепей порядок в расположении звеньев нарушается, и на это затрачивается определенная энергия, однако потери энергии на образование складок оказываются значительно меньшими, чем выигрыш в поверхностной энергии системы в результате складывания цепей.

Дальнейшее уменьшение поверхностной энергии системы при кристаллизации достигается агрегацией первичных ламелей, приводящей к формированию различных морфологических (надмолекулярных) структур. Наиболее совершенными из них являются впервые полученные Э. Келлером (1960) пластинчатые монокристаллы полиэтилена. Впоследствии при кристаллизации из разбавленных растворов были выделены и охарактеризованы пластинчатые монокристаллы и других гибкоцепных регулярно построенных полимеров — полиамидов, простых и сложных полиэфиров, политетрафторэтилена и др.

Пластинчатые монокристаллы обычно образуются из первичных ламелей, у которых длина и ширина значительно превышают толщину, определяемую длиной одной складки (10–20 нм). Если же длина ламелей значительно больше ширины, то основной морфологической структурой могут стать тонкие протяженные нитевидные образования — так называемые микрофибриллы. Главные цепи макромолекул в таких микрофибриллах расположены перпендикулярно их протяженной оси, а первичные ламели могут спирально закручиваться вокруг этой оси.

Необходимо отметить, что в условиях одноосных механических нагрузок или при кристаллизации под действием одноосного нагружения возможен переход к фибриллам с ориентацией складок параллельно оси фибриллы. Фибриллы с параллельным их осям расположением цепей образуются также из кристаллизующихся жесткоцепных полимеров, макромолекулы которых не могут складываться. Однако для большинства кристаллизующихся из расплава и растворов промышленных гибкоцепных полимеров характерна сферолитная морфология. Сферолит — это агрегат кристалли-



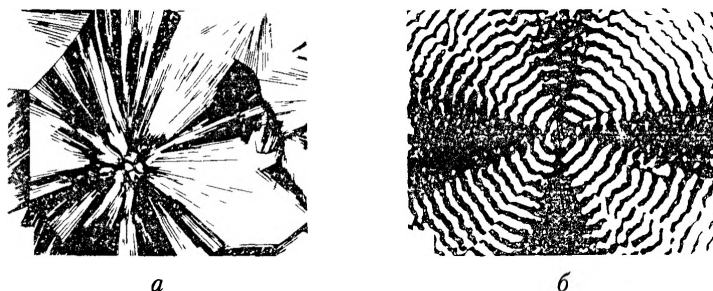


Рис. 6.9. Микрофотографии сферолитов, образующихся при кристаллизации из расплава полиэтилена (а) и полипропилена (б):
а — кольцевой; б — радиальный сферолиты

тов, ориентированных относительно общего центра (рис. 6.9); как правило, это образования объемной (сферической) или плоской (кольцевой) формы с диаметром от нескольких микрометров до 1 см. Особенностью сферолитов является такое расположение в них первичных ламелей, что главные цепи макромолекул всегда оказываются перпендикулярными радиусу сферолита (рис. 6.10). Как полагают, сферолиты образованы расходящимися из общего центра микрофибриллярными (игольчатыми) кристаллами, при этом в случае спирально закрученных вокруг осей микрофибрилл образуются кольцевые сферолиты, а из незакрученных — радиальные.

Независимо от того, какой тип морфологических структур образуется при кристаллизации полимера — пластинчатые кристаллы или сферолиты, содержание аморфной фазы при этом может колебаться в пределах 20—80%. На практике чаще пользуются поня-

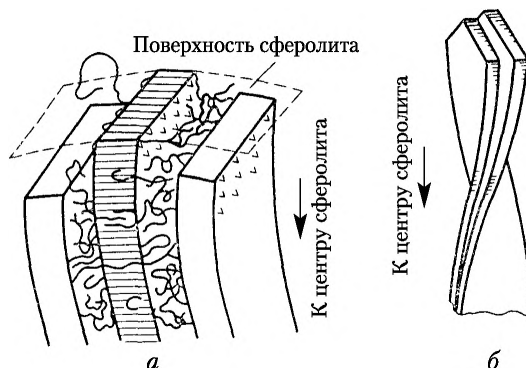


Рис. 6.10. Схематическое изображение расположения ламелей вдоль радиуса сферолита:

а — без спирального закручивания; б — со спиральным закручиванием



тием «степень кристалличности» — массовой долей кристаллической фазы в полимере. Степень кристалличности определяют по данным рентгеноструктурного анализа, калориметрии, ИК-спектроскопии (по соотношению интенсивностей характеристических полос, отвечающих колебаниям связей в аморфной и кристаллической фазах), дилатометрии и другими методами. В некоторых полимерах степень кристалличности может быть даже ниже 20%; так, натуральный каучук кристаллизуется на 10—15% и лишь после нескольких лет хранения она повышается до 25% за счет дополнительной кристаллизации части аморфной фазы.

Параметры кристаллической решетки, определяемые по данным рентгеноструктурного анализа, также не зависят от характера морфологии кристаллического полимера, а определяются только строением элементарного звена и конфигурацией цепи (плоский транс-зигзаг, как у полиэтилена (рис. 6.11), или спиральные конформации различных типов в случае регулярных виниловых полимеров — см. табл. 1.6). Характер соединения звеньев в регулярно построенной цепи существенно образом сказывается на параметрах решетки кристалла (табл. 6.5), что легко обнаружить из сопоставления изотактического и синдиотактического полипропилена или различных конфигураций макромолекул полибутилена. Следует также отметить, что во всех случаях ось основной цепи макромолекулы (вернее, ось спирали, которую она образует) совпадает с осью c элементарной кристаллографической решетки.

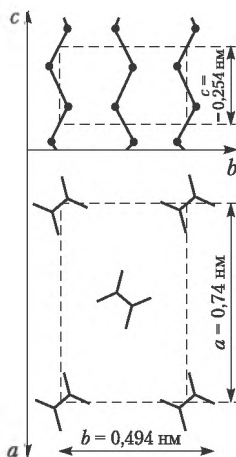


Рис. 6.11. Кристаллическая решетка полиэтилена (ось c перпендикулярна плоскости a — b)

6.1.5. Кинетика и особенности кристаллизации полимеров

Длинноцепочечная природа регулярных полимерных молекул предопределяет ряд специфических особенностей как процесса кристаллизации, так и свойств образующихся кристаллических полимеров.

Прежде всего для полимеров характерно несовпадение температур максимальной скорости кристаллизации и плавления образовавшихся кристаллов (в случае переходов «низкомолекулярная жидкость — кристалл» эти температуры, как правило, совпадают, а если различаются, то незначительно). По данным табл. 6.6, тем-

Таблица 6.5

Параметры кристаллической решетки некоторых полимеров

Полимер	Повторяющийся мотив (СПЗ)	Число мотивов в ячейке	Параметры решетки $a \times b \times c \cdot 10$, нм
Полиэтилен	$-\text{CH}_2-$	4	$7,42 \times 4,94 \times 2,54$
Политетрафторэтилен	$-\text{CF}_2-$	4	$8,09 \times 2,53 \times 4,79$
Полипропилен (изотактический)	$\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	12	$6,66 \times 20,78 \times 6,49$
Полипропилен (синдиотактический)	$\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	8	$14,50 \times 5,60 \times 7,40$
Полистирол (изотактический)	$\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	18	$21,9 \times 21,9 \times 6,65$
Полибутен-1	$\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	44	$14,85 \times 14,85 \times 20,6$
Поливинилхлорид (синдиотактический)	$\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	4	$10,4 \times 5,3 \times 5,1$
Поливиниловый спирт	$\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{OH} \end{array}$	2	$7,81 \times 2,51 \times 5,51$
Полиизобутилен	$-(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$	16	$6,94 \times 4,96 \times 18,63$
<i>цис</i> -Полибутадиен-1,4	$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	4	$4,60 \times 9,50 \times 8,60$
<i>транс</i> -Полибутадиен-1,4	То же	4	$8,63 \times 9,11 \times 4,83$
Изотактический 1,2-полибутадиен	$\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	18	$17,3 \times 17,3 \times 6,5$
<i>транс</i> -Поли-2-хлор-бутадиен-1,4	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	4	$8,84 \times 10,24 \times 4,79$

пературы кристаллизации оказываются на 15–25% ниже температур плавления (при измерении их в градусах Кельвина).

Общая скорость кристаллизации определяется скоростью образования центров кристаллизации (зародышей новой фазы), и скоростью их роста. Зависимости этих скоростей от температуры имеют экстремальный характер, причем максимумы кривых не совпадают (рис. 6.12). При температуре, близкой к температуре плавления, практически отсутствуют центры кристаллизации,

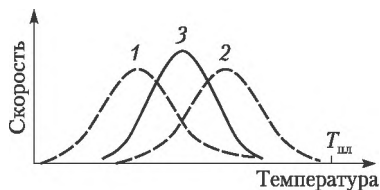


Таблица 6.6

**Взаимосвязь температур максимальной скорости кристаллизации
и температуры плавления некоторых полимеров**

Полимер	Температура, К		Полупериод кристаллизации*
	максимальной скорости кристаллизации	плавления	
Натуральный каучук	249	303	2,5 ч
Полиэтилентерефталат	453	537	40 с
Полиэтиленадипинат	271	332	3 мин
Изотактический полистирол	457	508	—
Полигексаметиленадипамид	423	537	5 с
Изотактический полипропилен	348	453	—

* Время, в течение которого полимер кристаллизуется на 50% при максимальной скорости кристаллизации.



**Рис. 6.12. Температурная зависимость скорости образования
центров кристаллизации (1), скорости их роста (2)
и общей скорости кристаллизации (3)**

поэтому кристаллизация не идет. При сильно пониженных температурах высока вязкость системы, мала подвижность сегментов и скорость роста имеющихся в системе зародышей новой фазы ничтожна. Лишь при оптимальном соотношении концентрации зародышей и скорости их роста достигается максимальная скорость образования кристаллической фазы.

Кинетика кристаллизации полимеров. В основе кинетического анализа кристаллизации полимеров лежит допущение о том, что при охлаждении ниже температуры плавления в произвольных точках объема возникают зародыши новой фазы (гомогенная нуклеация): они могут образоваться мгновенно и их число не будет изменяться (мгновенное зародышеобразование) или их возникновение происходит во время всего процесса с постоянной скоростью (спорадическое зародышеобразование). В первом случае число зародышей не зависит от времени, а во втором — изменяется по закону $m = Nt$, где m — число зародышей в единице объема в момент времени t ; N — скорость зародышеобразования.

Далее принято, что рост зародышей может быть одномерным, двухмерным и трехмерным, при этом образуются соответственно стержни, диски и сферы. В конечном счете растущие элементы сталкиваются, в местах соприкосновения рост прекращается и вся масса превращается в новую фазу. Линейные размеры растущих кристаллических образований увеличиваются во времени; обычно полагают, что $r = Gt$, где r — линейный размер растущей частицы, например радиус сферолита; G — скорость роста.

На основе анализа процесса кристаллизации на базе общей теории кинетики фазовых превращений низкомолекулярных веществ с учетом специфики полимерных систем получено следующее выражение (уравнение Аврами — Колмогорова):

$$1 - \alpha = e^{-Zt^n}, \quad (6.3)$$

где α — степень кристалличности ($\alpha = W_{\text{кр}}/W_{\text{общ}}$, $W_{\text{кр}}$ — масса кристаллической фазы, $W_{\text{общ}}$ — общая масса образца полимера); Z — константа кристаллизации, зависящая от свойств кристаллизующегося полимера ($Z = \pi N G^3 \rho_{\text{кр}} / 3 \rho_{\text{а}}$, где $\rho_{\text{а}}$ и $\rho_{\text{кр}}$ — плотности аморфной и кристаллической фаз соответственно); n — показатель Аврами, который может принимать значения от 1 до 4.

Определяя экспериментально зависимость степени кристалличности от времени, представляют их в двойных логарифмических координатах « $\ln[-\ln(1 - \alpha)] - \ln t$ » и получают прямую линию: по углу ее наклона находят показатель Аврами n ; по величине отрезка, отсекаемого этой прямой на ординате, определяют константу Z .

Показатель Аврами дает качественную информацию о природе процессов зародышеобразования и роста; он выражается суммой числа измерений, по которым происходит рост кристаллов, и показателя временной зависимости процессов зародышеобразования. Данный показатель равен или 0 (мгновенное зародышеобразование), или 1 (концентрация зародышей линейно возрастает во времени — спорадическое зародышеобразование). В табл. 6.7 приведены показатели Аврами для различных типов зародышеобразования и роста кристаллов в случае гомогенной нуклеации. Если в системе имеются гетерогенные неоднородности (примеси, включения), являющиеся центрами кристаллизации, то n могут быть дробными в пределах от 3 до 4 для трехмерного роста кристаллических образований, от 2 до 3 для двухмерного и от 1 до 2 для одномерного.

Константа Z , являясь функцией скоростей зародышеобразования и роста кристаллов, в принципе может служить для количественной проверки процесса кристаллизации, если удастся опреде-



Таблица 6.7

Показатели Аврами n для различных типов роста и гомогенного зародышеобразования

Число измерений роста кристаллов (a)	Зародышеобразование (b)*	$n = a + b$	Характер растущих кристаллических образований
3	1	4	Рост сферолитов из спорадических зародышей
3	0	3	Рост сферолитов из мгновенно образующихся зародышей
2	1	3	Рост дисковидных образований из спорадических зародышей
2	0	2	Рост дисковидных образований из мгновенно образующихся зародышей
1	1	2	Рост стержневидных образований из спорадических зародышей
1	0	1	Рост стержневидных образований из мгновенно образующихся зародышей

* Для мгновенного зародышеобразования $b = 0$, для спорадического $b = 1$.

лить параметры N и G с помощью независимых микроскопических исследований.

Особенности процессов кристаллизации полимеров. В отличие от процессов кристаллизации низкомолекулярных жидкостей аналогичные переходы в полимерах протекают со значительно меньшей скоростью и в существенной степени зависят от степени переохлаждения (рис. 6.13), причем особенно сильно при кристаллизации из разбавленного раствора. При более высокой температуре кристаллизации общая скорость роста кристаллов существенно ниже (процесс идет несколько суток — см. рис. 6.13, б), однако размеры кристаллов оказываются больше, так как процесс осуществляется на небольшом количестве центров кристаллизации. При пониженных температурах, когда выше концентрация зародышей, осуществляется рост большого числа кристаллов, но они оказываются более мелкими и менее совершенными.

Условия кристаллизации влияют не только на скорость этого перехода, но и на характер образующихся кристаллических структур. Так, при повышении температуры кристаллизации полиэтилена из расплава наблюдается утолщение первичных ламелей, особенно значительное при повышенных давлениях (рис. 6.14). Естественно, что повышение толщины ламелей приводит к росту степени кристалличности, так как увеличивает долю



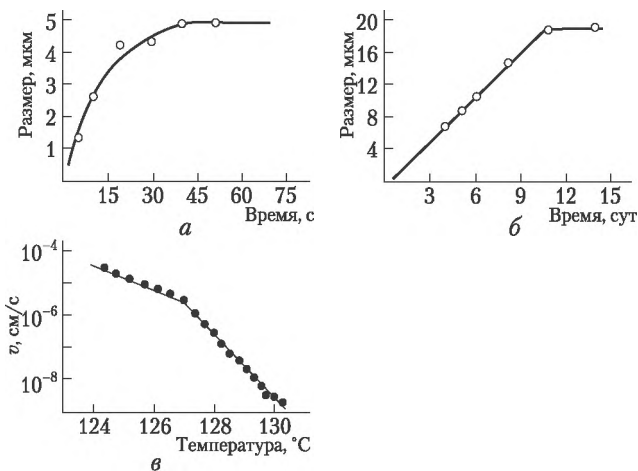


Рис. 6.13. Увеличение размеров кристаллов полиэтилена при кристаллизации из 0,01%-ного раствора в ксилоле при 80°C (а) и 90°C (б), а также изменение скорости роста кристаллов полиэтилена из расплава с температурой (в).

Равновесная температура плавления полиэтилена — 137–140°C

упорядоченной фазы. В 1964–1969 гг. кристаллизацией расплава полиэтилена при 220°C и давлении до 500 МПа Б. Вундерлиху удалось получить кристаллы полиэтилена с полностью вытянутыми цепями и степенью кристалличности более 95%. Ламели с полностью вытянутыми цепями образуются также при кристаллизации из расплава полихлортрифторэтилена (под давлением менее 100 МПа), а также медленной кристаллизацией из расплава полимерного селена и политетрафторэтилена без давления. Толщина ламелей, образованных вытянутыми цепями полиэтилена, зависит от его молекулярной массы и может достигать 3 мкм.

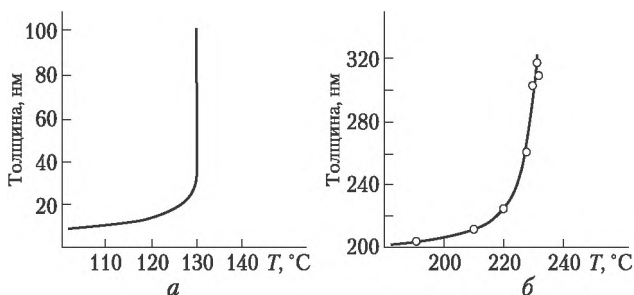


Рис. 6.14. Зависимость толщины ламелей полиэтилена от температуры кристаллизации из расплава при обычном давлении (а) и при 500 МПа (б)

Схематическое изображение ламелей из полностью вытянутых цепей полиэтилена показано на рис. 6.15. Образование ламелей из полностью вытянутых макромолекул существенно изменяет и свойства полимеров, они становятся более хрупкими, вместе со степенью кристалличности у них повышается плотность, что видно на примере данных для разных видов полиэтилена (табл. 6.8).

Увеличение толщины ламелей с повышением температуры и давления характерно не для всех полимеров (например, этот эффект отсутствует для полипропилена, полиоксиметилена и др.). Аналогично повышение давления до 500 МПа при кристаллизации полиэтилена из раствора практически не сказывается на толщине образующихся первичных ламелей (13–15 нм).

Размер складок (толщина ламелей) может также изменяться в зависимости от длительности выдержки предварительно закристаллизованного полимера при температурах, близких к равновесной температуре плавления (рис. 6.16), т.е. при так называемом отжиге. К повышению толщины ламелей или даже полному исключению складывания цепей приводит кристаллизация под действием одноосных механических нагрузок, т.е. с вытяжкой полимера. При растяжении участки макромолекул ориентируются

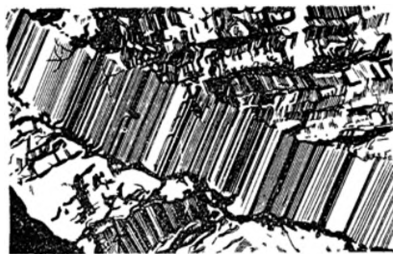


Рис. 6.15. Схематическое изображение ламелей из вытянутых макромолекул полиэтилена (по Вундерлиху)

Таблица 6.8

Данные по кристалличности и плотности
для различных видов полиэтилена

Параметр	Образец полиэтилена		
	линейный полиэтилен с $M = 550$ тыс.	промышленный полиэтилен высокой плотности	полиэтилен с полностью вытянутыми цепями
Степень кристалличности, %	65 (72)*	66 (68)	98
Плотность, г/см	0,948 (0,958)	0,946 (0,953)	0,996

* В скобках — после вытяжки на 1300%.



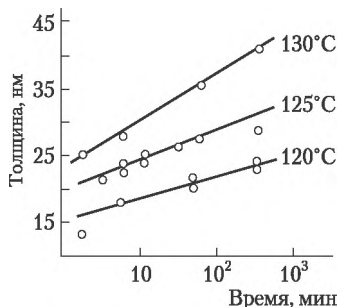


Рис. 6.16. Зависимость толщины ламелей полиэтилена от времени выдержки при различных температурах (отжиг)

в определенном направлении, располагаются упорядоченно, что облегчает последующую кристаллизацию, а также повышает степень кристалличности и плотность.

Образование кристаллитов с полностью вытянутыми цепями наблюдается и в тех случаях, когда кристаллизация происходит непосредственно в процессе полимеризации. Это особенно характерно для процессов полимеризации в твердой фазе, а также для некоторых случаев эмульсионной и суспензионной полимеризации. Например, при эмульсионной полимеризации тетрафторэтилена происходит образование фибриллярных кристаллитов с диаметром поперечного сечения фибриллы около 50 нм и укладкой цепей параллельно оси фибриллы без складывания. Стремясь в положение с минимальным значением поверхностной энергии, фибриллы сворачиваются в компактные глобулярные частицы диаметром около 0,2 мкм, причем это изгибание сразу всей фибриллы, происходящее за счет деформаций валентных углов и длин связей, не нарушает порядка в расположении составных звеньев, о чем свидетельствует близкая к 100% степень кристалличности синтезированного эмульсионной полимеризацией политетрафторэтилена. Характерно, что молекулярная масса политетрафторэтилена при этом соответствует абсолютной длине цепей 2–3 мкм.

Кристаллиты фибриллярного типа с полностью выпрямленными цепями образуются также при твердофазной полимеризации триоксана (синтез полиоксиметилена) или ϵ -капроамида (получение поли- ϵ -капроамида).

Самый эффективный путь исключения складывания макромолекул при кристаллизации — это повышение их жесткости; регулярно построенные жесткоцепные полимеры кристаллизуются без складывания макромолекул с образованием стержневидных (фибриллярных) кристаллов с укладкой цепей параллельно оси фибриллы.

6.1.6. Некоторые особенности свойств кристаллических полимеров

Если низкомолекулярные кристаллы имеют строго определенную температуру плавления, не зависящую от условий кристаллизации, для кристаллических полимеров температура их перехода в аморфное состояние существенно зависит от того, при каких температуре и давлении и в течение какого времени шла кристаллизация. Кроме того, плавление полимерных кристаллических тел происходит в интервале температур, достигающем в ряде случаев десятков градусов. Термодинамическое описание фазового перехода первого рода для однокомпонентной системы, каковым будем считать и плавление кристаллического полимера, при постоянном давлении сводится к тому, что температура этого перехода не зависит от относительного содержания находящихся в равновесии фаз; плавление непрерывно, а температура плавления является характеристической величиной и выражается формулой $T_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{пл}} / \Delta S_{\text{пл}}$, где $\Delta H_{\text{пл}}$ и $\Delta S_{\text{пл}}$ — изменение энтальпии и энтропии при плавлении.

Наличие интервала плавления и его изменение в зависимости от условий кристаллизации, как это можно увидеть на примере натурального каучука (рис. 6.17), свидетельствует о том, что разные кристаллиты имеют отличающиеся друг от друга энтальпии плавления. Действительно, как следует из вышеизложенного, в кристаллическом полимере могут сформироваться различные надмолекулярные структуры: пластинчатые образования или сферолиты больших или меньших размеров, фибриллярные кристаллы. Все они имеют различную удельную поверхность: меньшие по размерам частицы обладают большей поверхностной энергией и будут плавиться при более низкой температуре.

Разная температура плавления различных образований связана также с их дефектностью и наличием внутренних напряжений, особенно заметных при кристаллизации из расплава. Высокая вязкость расплава обуславливает неравномерность охлаждения



Рис. 6.17. Зависимость интервала плавления натурального каучука от температуры его кристаллизации



массы расплава, что приводит к неравномерной скорости кристаллизации и возникновению различных по размеру и степени совершенства структур. Кристаллиты, возникающие на поздних стадиях, не имеют возможности свободного роста из-за стерических препятствий уже образовавшихся элементов новой фазы — это также увеличивает число дефектов кристаллической структуры. Все эти факторы особенно ощутимы при более низких температурах кристаллизации — в результате наблюдается значительное расширение интервала плавления (см. рис. 6.17). Наоборот, чем ближе температура кристаллизации к равновесной температуре плавления, тем медленнее идет кристаллизация, возникает меньше дефектов в структуре образующихся кристаллитов, они оказываются более совершенными по структуре и однороднее по размеру, тем более сужается и одновременно повышается интервал плавления.

Экспериментально температуры плавления кристаллических полимеров определяют калориметрически, dilatометрически (по изменению удельного объема), по данным дифференциального термического анализа (ДТА); при этом за температуру плавления принимают середину интервала плавления, положение экстремума на кривой ДТА или точки перегиба на кривой скачка теплоемкости. В табл. 6.9 сопоставлены температуры плавления некоторых полимеров, а также энтальпии и энтропии их плавления. В связи с различной молекулярной массой составного повторяющегося звена различных полимеров величину $\Delta H_{\text{пл}}$, определенную для одного звена, для удобства сопоставления делят на его молекулярную массу и выражают в Дж/г. Энтропию плавления рассчитывают из соотношения $\Delta S_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{пл}}/T_{\text{пл}}$. Опять же для сравнения различных полимеров величину $\Delta S_{\text{пл}}$ делят на число единичных связей в одном звене и выражают в единицах Дж/(связь · град) (см. табл. 6.9).

Данные табл. 6.9 свидетельствуют об отсутствии очевидных корреляций между температурой и теплотой плавления; имеются полимеры с высокой температурой плавления и низкой энтальпией этого перехода (политетрафторэтилен, изотактический полистирол) и одновременно низкими температурой и теплотой плавления (натуральный каучук). Очевидно, что в случае высокоплавких полимеров с низкой $\Delta H_{\text{пл}}$ значения $T_{\text{пл}}$ в основном определяются изменением энтропии.

Как и в случае низкомолекулярных органических соединений, у которых *транс*-изомеры являются более высокоплавкими, кристаллические полимеры с *транс*-конфигурацией макромолекул имеют более высокие температуры плавления, примерами явля-



Таблица 6.9

Термодинамические параметры плавления некоторых полимеров

Полимер	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{пл}$		$\Delta S_{пл}$	
		кДж/ моль	Дж/г	кДж/ моль · град	Дж/ связь · град
Полиэтилен	137	4,00	285,0	9,73	9,7
Полипропилен	176	10,8	258,0	24,0	12,0
Натуральный каучук (1,4- <i>цис</i> -полиизопрен)	28	4,16	63,6	14,4	4,8
1,4- <i>транс</i> -полиизопрен (гуттаперча)	74	12,5	187,6	36,2	12,1
Изотактический полистирол	235	8,3	80,0	16,2	8,1
Полиоксиметилен	180	6,6	220,4	14,5	14,5
Полиоксиэтилен	86	8,3	187,2	24,4	11,0
Полиэтилентерефталат	264	22,9	116,9	42,4	6,8
Полиэтиленсебацинат	76	33,3	127,0	84,4	6,8
Поликапроамид	225	21,2	187,2	42,8	6,0
Полигексаметиленадипинат	267	42,8	187,2	79,5	5,6
Полигексаметиленсебацинамид	226	50,0	179,0	99,8	5,5
Политетраметиленизофталат	152	42,0	187,2	98,6	12,5
Политетрафторэтилен	327	6,2	62,0	12,0	6,0
Повинилилфторид	197	7,5	162,2	15,8	7,9

ются *цис*- и *транс*-полиизопрены (см. табл. 6.9), а также 1,4-*цис*-полибутадиен ($T_{пл} = 1^\circ\text{C}$) и 1,4-*транс*-полибутадиен ($T_{пл} = 148^\circ\text{C}$).

Ароматические полиэфиры (полиэтилентерефталат) плавятся при более высоких температурах, чем их алифатические аналоги (полиэтиленсебацинат), хотя оба типа полиэфиров имеют сравнимые величины $\Delta H_{пл}$.

Так как температура плавления определяется только соотношением энтальпии и энтропии плавления, то очевидно, что размер цепей, входящих в кристаллиты, не должен влиять на температурное положение этого фазового перехода. Действительно, в рядах высокомолекулярных кристаллических полимергомологов температура их плавления практически не зависит от молекулярной массы. Для низкомолекулярных полимергомологов, когда возрастает доля концевых групп, увеличивающих дефектность кристаллической решетки, температура плавления может несколько понижаться: так, для полиэтилена с молекулярной массой 2000 она на 7°C ниже, чем для высокомолекулярного образца, но здесь, скорее, речь может идти о плавлении олигомера.



Механические свойства кристаллических полимеров. Специфика упорядочения в кристаллических полимерах вызывает появление у них и некоторых особенностей в механических свойствах. Так, для полимеров с кристаллитами из сложенных цепей кривые растяжения характеризуются тремя участками (рис. 6.18): на первом и третьем наблюдается рост деформации с напряжением, а на втором практически при постоянном напряжении происходит значительное деформирование образца, визуально выражающееся в образовании и развитии более тонкой части («шейки»). В результате в конце второго участка весь образец переходит в более тонкую форму шейки, и лишь при дальнейшем деформировании шейки она разрушается (крестик в конце зависимости на рис. 6.18).

Деформация на первом участке является обратимой и составляет в зависимости от содержания аморфной фазы от нескольких процентов (высококристаллические полимеры) до нескольких десятков процентов (малая степень кристалличности). Деформация, соответствующая стадии формирования шейки (см. рис. 6.18, стадия II), после снятия нагрузки до разрушения образца не исчезает, поэтому образование шейки по формальным признакам часто называют холодным течением. Однако бо́льшая часть развившейся на стадии II деформации в принципе является обратимой: она исчезает после нагревания шейки выше температуры плавления — образец снова утолщается, приближаясь по размерам к исходному состоянию. Этот факт свидетельствует о происходящей на стадии II перестройке кристаллической структуры полимера, заключающейся в следующем.

Под действием нагрузки на исходный полимер (рис. 6.19, а) сначала, еще до образования шейки, деформируется аморфная прослойка между ламелями (рис. 6.19, б), затем происходит их переориентация с параллельным расположением цепей по отношению к направлению действующей силы (рис. 6.19, в). В момент образования шейки начинается частичный распад ламелей с форм-

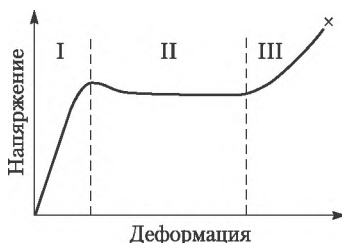


Рис. 6.18. Кривая «напряжение — деформация» кристаллического полимера

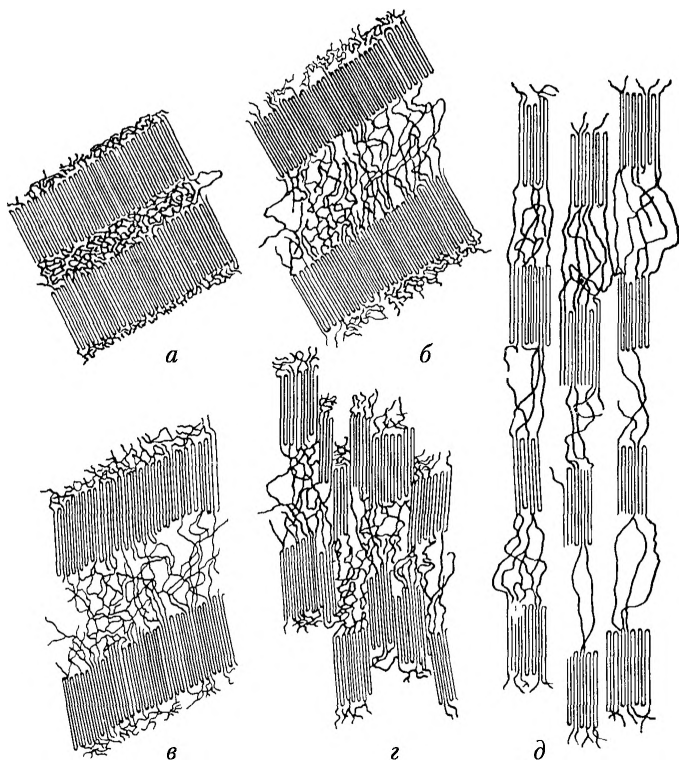


Рис. 6.19. Схематическое изображение перестройки структуры кристаллического полимера в процессе одноосного растяжения (пояснения по а — д см. в тексте)

мированием более мелких упорядоченных областей (рис. 6.19, г), которые под действием сохраняющихся проходных цепей относительно согласованно выстраиваются вдоль направления вытяжки с попеременным чередованием кристаллических и аморфных областей (рис. 6.19, д). Вследствие ориентации цепей вдоль одного направления материал шейки оказывается более прочным, чем в остальных частях образца, и последующее деформирование идет в переходной между шейкой и образцом зоне до тех пор, пока весь образец не перейдет в ориентированное состояние.

На стадии III (см. рис. 6.18) происходит дальнейшая деформация проходных между кристаллитами цепей в аморфной прослойке и окончательный распад кристаллитов, в которых участки цепей полностью ориентированы в направлении действия силы.

Механизм формирования шейки является сложным и включает, как полагают, следующие основные процессы. Во-первых, полный



распад кристаллитов, цепи в которых расположены под большими углами к направлению действующей силы, ориентацию участков цепей в этом направлении и повторное образование уже благоприятно ориентированных кристаллитов. При этом во вновь сформировавшиеся кристаллиты оказывается вовлеченной и часть участков цепей, ранее находившихся в аморфных областях, но расположившихся более согласованно вследствие ориентации. Этот процесс называют *рекристаллизацией* (часто так называют и все явления образования шейки при растяжении кристаллического полимера).

Во-вторых, происходит частичное разрушение кристаллитов, перемещение образовавшихся более мелких структурных фрагментов в направлении деформирования за счет распрямления участков проходных цепей (см. рис. 6.19, з, д).

В-третьих, возможна истинно пластическая деформация вследствие перемещения кристаллитов без их разрушения по плоскостям скольжения и дефектам.

В-четвертых, при образовании шейки возможны деформации сферолитов за счет их аморфной части до вытянутых эллипсообразных структур и даже их распад на более мелкие ориентированные кристаллиты.

Вклад каждого из рассмотренных процессов в общий механизм деформации кристаллического полимера точно неизвестен; он зависит от строения полимера и характера имеющихся в нем кристаллических структур, а также от условий деформации.

Напряжение, при котором происходит формирование шейки, называют напряжением текучести (иногда напряжением рекристаллизации); оно зависит от температуры и уменьшается с ее повышением; при температурах, приближающихся к температуре

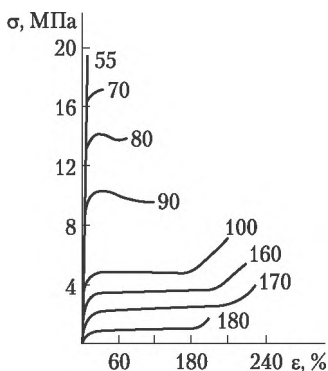


Рис. 6.20. Зависимость «напряжение — деформация» для изотактического полистирола при различных температурах (цифры у кривых)

плавления, деформации полимера может происходить и без образования шейки. Наоборот, при низких температурах, когда распад и ориентация кристаллов затруднены, шейка также не образуется, но кривая растяжения оказывается более похожей на кривую растяжения низкомолекулярного кристаллического тела. Влияние температуры на зависимость «напряжение — деформация» на примере изотактического полистирола показано на рис. 6.20.

К образованию шейки при растяжении способны не все кристаллические полимеры, в частности хрупко (т.е. при малых значениях деформации) разрушаются полимеры с кристаллитами из вытянутых цепей; не образуется шейка и при растяжении жесткоцепных кристаллических полимеров, а также гибкоцепных полимеров с невысокой степенью кристалличности.

6.1.7. Термотропные жидкие кристаллы полимеров

Образование многими органическими веществами с анизодиметричными молекулами после плавления мезофазы различного типа (п. 6.1.1), а также жидкокристаллическое упорядочение в растворах жесткоцепных полимеров (п. 6.1.3) наводят на мысль о том, что после плавления кристаллических полимеров с гибкоцепными макромолекулами также возможна реализация упорядоченного расположения макромолекул в расплаве. В последние годы появился ряд работ, в которых были получены некоторые данные об упорядочении макромолекул в расплавах полиэтилена и полипропилена. Однако высокая гибкость цепей этих полимеров делает мезоморфные образования в их расплаве неустойчивыми и трудно фиксируемыми.

Термотропные жидкие кристаллы некоторых элементоорганических полимеров. Впервые образование жидкокристаллического состояния было обнаружено при плавлении кристаллических элементоорганических полимеров — полидиэтилсилоксана $[-(C_2H_5)_2SiO-]_n$ и некоторых полиорганоксифосфазенов $[-P(OR)_2=N-]_n$, где R — органический радикал.

Термограмма полидиэтилсилоксана, полученная при нагревании (рис. 6.21, а), содержит кроме эндотермического пика при $-75^\circ C$, соответствующего полиморфному переходу «кристалл — кристалл», еще два пика: переход при $-10^\circ C$ отвечает плавлению кристаллической фазы с образованием мезоформы, а при $20^\circ C$ происходит ее разрушение с образованием изотропного расплава. В области мезоморфного состояния полидиэтилсилоксан обладает оптической анизотропией, а его рентгенограмма характеризуется наличием одного резкого максимума (рис. 6.21, б), свидетельствующего об упорядоченном расположении цепей. Переход



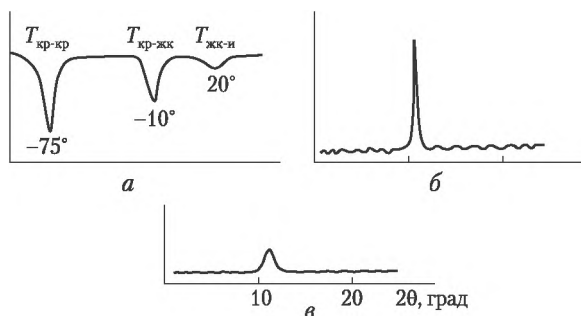


Рис. 6.21. Термограмма полидиэтилсилоксана (а) и дифрактограммы частично упорядоченной фазы (при 15°C) (б) и изотропной фазы (при 30°C) (в) этого полимера

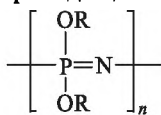
в изотропный расплав сопровождается резким спадом интенсивности рассеяния рентгеновских лучей (рис. 6.21, в).

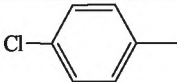
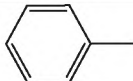
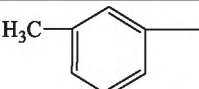
Полиорганоксифосфазены с арилоксидными заместителями в боковой цепи, а также поли-*бис*-трифторэтоксифосфазен обнаруживают на термограммах по два перехода с температурами плавления $T_{пл}$ (кристалл — мезофаза) и T_1 (мезофаза — изотропный расплав), причем разница между $T_{пл}$ и T_1 может превышать 200°C (табл. 6.10).

По данным рентгеноструктурного анализа, при плавлении кристаллических полифосфазенов происходит переход от орторомбической упаковки цепей к гексагональной (рис. 6.22).

Таблица 6.10

Температуры и энтальпии переходов для некоторых полифосфазенов



R	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$T_1, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{пл}, \text{Дж/г}$	$\Delta H_1, \text{Дж/г}$	$T_1 - T_{пл}$	Температура разложения, $^\circ\text{C}$
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{—}$	92	240	36,0	3,3	148	360
	169	366	27,6	0,8	196	410
	160	390	—	—	230	400
	90	348	—	—	258	350

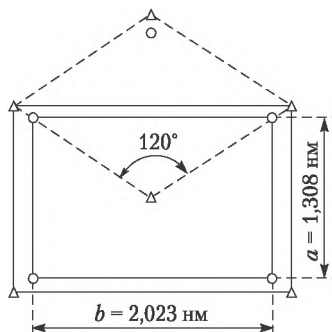
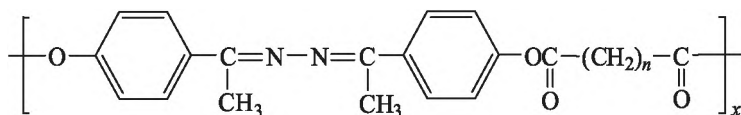


Рис. 6.22. Схема структурного перехода поли-бис-(*p*-хлорфенокси)фосфазена из кристаллической орто-ромбической модификации (○) в жидкокристаллическое состояние с гексагональной упаковкой цепей (Δ)

Возможность образования мезофазы после плавления в случае полифосфазенов зависит от природы бокового радикала — так ее пока не удалось зафиксировать для ряда полидиалкоксифосфазенов $[-P(OR)_2=N-]_2$, где R — алкил C_1-C_8 . Характерным является и то, что и полидиэтилсилоксан и полифосфазены имеют основные цепи с более высокой гибкостью, чем углеродные цепи карбоцепных полимеров. Как полагают, в мезоморфном состоянии полидиэтилсилоксана и приведенных в табл. 6.10 полифосфазенов при сохранении порядка в расположении цепей нарушается строго фиксированное в пространстве расположение боковых заместителей, т.е. реализуется ситуация, аналогичная пластическим кристаллам, хотя здесь представляется наиболее вероятной смектическая организация макромолекул.

Полимеры с мезогенными группами в основной цепи. В последние годы плодотворно реализуется идея создания термотропных жидкокристаллических полимеров путем гибкого соединения в цепи мезогенных фрагментов, как это схематически показано на рис. 6.23. Первыми полимерами такого типа являются полиалканоаты



содержащие в составе макромолекул гибкие алифатические и достаточно жесткие ароматические фрагменты. В табл. 6.11 для этих полимеров приведены значения n (число метиленовых групп в гибком фрагменте звена), температуры плавления ($T_{пл}$) и темпе-

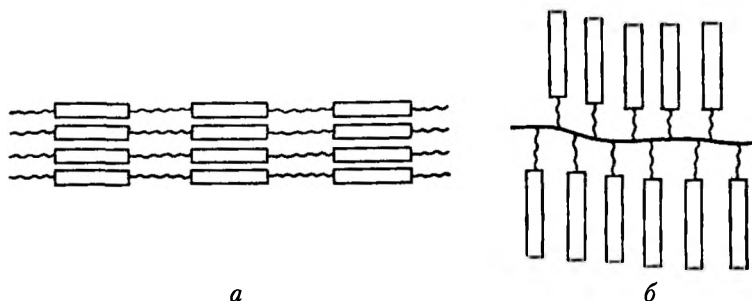


Рис. 6.23. Схематическое изображение макромолекул термотропных жидкокристаллических полимеров с мезогенными группами в основной (а) и в боковых цепях (б)

Таблица 6.11

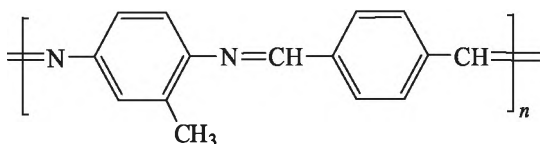
Значения температур и энтальпий для полиалканоатов

n	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$T_1, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{пл},$ кДж/осново-моль	$\Delta H_1,$ кДж/осново-моль
8	238	295	10,6	11,2
10	203	256	7,9	9,7
12	206	240	8,8	7,6

ратуры перехода из ЖК-фазы в состояние изотропного расплава (T_1), а также соответствующие энтальпии переходов.

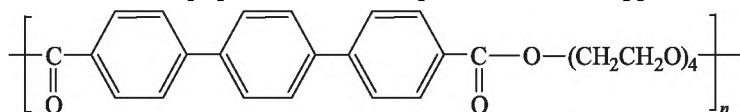
Полиалканоаты в интервале $T_{пл} - T_1$ обладают оптической анизотропией и, как полагают, характеризуются смектической организацией мезогенных фрагментов.

Из многочисленных линейных полимеров с мезогенными группами в основной цепи можно указать на полиазометиновые, например



($T_{пл} = 258^\circ\text{C}$, $T_1 > 341^\circ\text{C}$),

и сложные полиэфиры с жесткими ароматическими фрагментами



($T_{пл} = 112^\circ\text{C}$, $T_1 = 247^\circ\text{C}$).





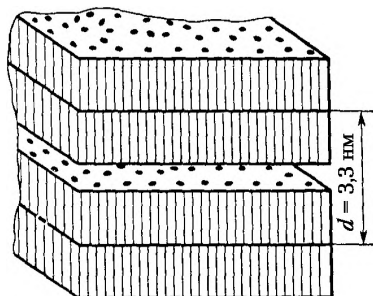
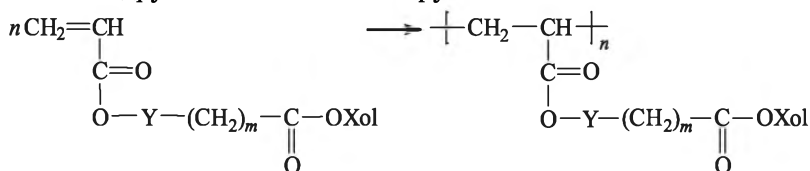


Рис. 6.24. Схема слоистой (сметической) упаковки боковых цепей макромолекул полиакрилоксибензилиден-*n*-этоксанилина (d — расстояние между плоскостями, в которых расположены основные цепи макромолекул)

Способность к формированию порядка в расположении боковых мезогенных групп существенно возрастает, если они разделены с основной цепью гибкой мостиковой связью (шарниром, развязкой, спейсером), например полиметиленовой цепочкой. Для облегчения образования мезофазы боковыми радикалами используют более гибкую основную цепь, способствующую упорядочению боковых радикалов, — более всего для этого подходят гибкие цепи силоксанов и фосфазенов, на основе которых в последнее время получено значительное количество термотропных жидкокристаллических полимеров. С использованием этого подхода научной школой академика Н. А. Платэ синтезирован ряд полимеров с холестеринсодержащими боковыми радикалами, а также с другими мезогенными группами:



где Xol — остаток холестерина; Y — O или NH.

Интересно, что расплавы исходных мономеров при охлаждении образуют холестерическую мезофазу, а полимеры на их основе характеризуются структурой сметического типа.

На основании рассмотренных особенностей упорядоченного состояния полимеров условно можно выделить пять основных типов их структурной организации.

1. Упорядоченное расположение в пространстве элементарных звеньев цепей и, стало быть, основных и боковых фрагментов, которое достигается в случае кристаллитов с полностью вытянутыми



цепями (жесткоцепные и некоторые гибкоцепные полимеры), а также частично наблюдается в случае кристаллитов со сложными цепями (гибкоцепные регулярно построенные макромолекулы).

2. Упорядоченное расположение основных цепей макромолекул и отсутствие строго определенного расположения в пространстве боковых заместителей. Этот случай реализуется для лиотропных жидких кристаллов жесткоцепных полимеров и термотропных жидких кристаллов некоторых гибкоцепных полимеров (полисилоксаны, полифосфазены).

3. Строго фиксированное расположение в пространстве макромолекул в целом при отсутствии такового для составных повторяющихся звеньев. Такой тип упорядочения характерен для глобулярных кристаллов гибкоцепных монодисперсных высокомолекулярных соединений.

4. Упорядоченное расположение боковых радикалов при отсутствии порядка в расположении основных цепей. Этот случай характерен для полимеров с мезогенными фрагментами в боковых радикалах; кроме того, он реализуется для некоторых привитых сополимеров, привитые цепи которых способны к кристаллизации.

5. Упорядоченное расположение отдельных участков основных цепей, что характерно для полимеров с мезогенными группами в основных цепях, а также для блок-сополимеров, у которых один из блоков способен к упорядочению (к кристаллизации или образованию мезофазы).

От наличия того или иного типа упорядочения в полимере будут зависеть его механические, оптические, диэлектрические и другие характеристики. Поэтому формирование той или иной упорядоченной структуры является одним из важнейших путей регулирования свойств высокомолекулярных соединений.

6.2. Физические (релаксационные) состояния полимеров

Кристаллические полимеры в силу своего фазового состояния могут находиться лишь в твердом агрегатном состоянии. После плавления и перехода в аморфную фазу возможности существования полимера в различных агрегатных состояниях расширяются. Как отмечено в преамбуле к п. 6.1, основным критерием для отнесения вещества, к агрегатному состоянию является характер теплового движения его кинетических единиц. Тепловое движение в полимерах может осуществляться с участием кинетических элементов трех типов. Если оно включает только колебательное движение атомов и групп атомов (радикалов), то аморфный поли-



мер (в данном параграфе рассматриваются только аморфные полимеры) является твердым. Твердое состояние аморфных полимеров чаще называют **стеклообразным**. При повышении температуры и интенсивности колебательных движений атомов и радикалов, составляющих макромолекулы, постепенно проявляется колебательная подвижность более крупных участков макромолекул — сегментов. Появление сегментной подвижности делает возможными конформационные переходы макромолекул, что обуславливает более резкое изменение с температурой плотности, теплоемкости, теплопроводности и других связанных с тепловым движением свойств, а также появление у полимера новых качеств, в частности способности к большим обратимым деформациям, называемым **эластическими** или **высокоэластическими**.

Поэтому при достижении температуры, при которой начинает проявляться сегментальная подвижность и связанная с ней высокоэластическая деформация, аморфный полимер переходит из твердого стеклообразного состояния в **высокоэластическое**. Последнее характерно только для полимеров с достаточно высокой гибкостью цепей; у жесткоцепных полимеров оно не проявляется.

Дальнейшее повышение температуры, способствуя все более интенсивному движению сегментов и понижению вязкости, постепенно может сделать возможными взаимные перемещения макромолекул под действием нагрузки, т.е. развитие процессов течения. Появление способности к течению свидетельствует о переходе полимера из высокоэластического состояния в жидкое, текучее состояние; вследствие высокой вязкости жидких полимеров это состояние принято называть **вязкотекучим**. Естественное, что в вязкотекучем состоянии реализуется подвижность всех трех кинетических элементов: отдельных атомов и радикалов, сегментов и макромолекул в целом.

Принципиально каждый линейный аморфный полимер может находиться в любом из трех указанных **физических состояний** (их называют также релаксационными состояниями) и переходить из одного в другое при изменении температуры. Поскольку переходы из одного физического состояния линейного аморфного полимера в другое осуществляются в пределах одной аморфной фазы, температуры этих переходов не являются столь четко фиксированными, как температуры фазовых переходов, а характеризуются определенными интервалами. Температурный интервал, в котором начинает проявляться подвижность сегментов, а полимер переходит из стеклообразного состояния в высокоэластическое, называют **температурой стеклования** и обозначают T_c (или T_g). Соответственно интервал, в котором осуществляется переход полимера из высокоэластического в вязкотекучее состоя-



ние, называют **температурой текучести** T_t (или T_f). В литературе обычно приводят вполне определенные температуры, соответствующие усредненному значению температурного интервала стеклования или начала вязкого течения.

Возможность существования линейного аморфного полимера в любом из названных трех физических состояний реализуется не для всех полимеров. Для полимеров с относительно жесткими цепями размер сегментов достаточно велик и является величиной одного порядка с размерами макромолекул, поэтому полимер при нагревании может перейти сразу из стеклообразного в вязкотекучее состояние. Аморфные полимеры с очень жесткими цепями вообще течь не могут: необходимая для взаимного перемещения таких макромолекул энергия столь велика, что они начинают разлагаться прежде, чем достигается температура течения; следовательно, такие полимеры могут находиться только в одном физическом состоянии — стеклообразном.

Также не способны к течению и трехмерные полимеры: наличие химических связей между макромолекулами исключает возможность их перемещения, и такие полимеры могут существовать только в двух состояниях — стеклообразном и высокоэластическом, причем последнее возможно лишь при относительно невысокой частоте пространственной сетки.

6.2.1. Природа и особенности высокоэластичности

Изменение размера кинетических единиц и характера теплового движения в различных физических состояниях полимеров приводит, как отмечено выше, к изменению ряда их свойств, однако наиболее часто для оценки физического состояния используют анализ механических свойств — величины и природы деформации. Использование этого метода обусловлено также и тем фактом, что в большинстве случаев практического применения полимеров от них требуется наличие определенного комплекса механических свойств.

Как известно, поведение низкомолекулярных тел под нагрузкой может быть различным. Деформация твердых тел является небольшой по величине и обратимой, и ее развитие подчиняется закону Гука $\sigma = E\varepsilon$ (где ε — деформация; σ — напряжение; E — модуль упругости при растяжении или сжатии). Этот закон справедлив и для деформации сдвига или объемного сжатия (растяжения). Упругая деформация твердых низкомолекулярных тел обусловлена изменением расстояний между частицами и имеет энергетическую природу: работа, затрачиваемая на деформацию твердого тела, превращается в его внутреннюю энергию.



Жидкости под действием нагрузки (каковой может быть и собственный вес) деформируются необратимо, т.е. текут, и процесс их течения в идеальном случае описывается законом Ньютона $\sigma_\tau = \eta(d\epsilon_\tau/dt)$, в котором $d\epsilon_\tau/dt$ — скорость развития сдвиговой деформации (скорость сдвига); σ_τ — тангенциальное напряжение (напряжение сдвига); η — коэффициент вязкости или просто вязкость жидкости, постоянная для данной температуры величина.

Газы в замкнутом объеме также способны к обратимым деформациям (сжатие — расширение), однако эти деформации могут быть значительными по величине и являются иными по природе, нежели упругие деформации твердых тел. Ответственным за обратимую деформацию сжатого идеального газа является его давление, т.е. тепловое движение его частиц. Поэтому упругость идеального газа является кинетической по природе. Если применить к процессу деформации газа в замкнутом объеме закон Гука $\sigma = E\epsilon$, приняв за σ изменение газового давления dp , а за деформацию изменения его объема dV/V , то получим $E = (dpV)/dV$. Из сравнения этого выражения с дифференциальной формой записи уравнения состояния идеального газа $p dV + V dp = 0$ следует, что $E = -p$. Следовательно, для газов роль модуля упругости играет давление, что вытекает и из физического смысла модуля упругости, характеризующего способность тела к упругой деформации (чем больше модуль, тем меньше величина обратимой деформации). Именно по величине и характеру деформации низкомолекулярного тела наиболее просто определить его агрегатное состояние.

Еще в XIX в. на примере натурального каучука и различных природных смол было обнаружено, что под действием механической нагрузки они одновременно проявляют обратимую (упругую) и необратимую деформации. Д. Максвелл дал обобщенное уравнение деформирования таких тел:

$$\frac{d\epsilon_\tau}{dt} = \frac{1}{G} \frac{d\sigma_\tau}{dt} + \frac{1}{\tau G} \sigma_\tau \quad (6.4)$$

в котором ϵ_τ — деформация сдвига; σ_τ — напряжение сдвига; G — модуль сдвига; τ — константа, называемая **временем релаксации**.

Предположим, что в момент времени $t = 0$ (т.е. мгновенно) к максвелловскому телу приложено постоянное напряжение σ_0 . В кратковременном интервале, в течение которого напряжение возрастает от 0 до σ_0 , значение $d\sigma/dt$ будет чрезвычайно велико, т.е. первый член в правой части уравнения (6.4) будет значительно больше второго, и последним можно пренебречь:

$$\frac{d\epsilon_\tau}{dt} = \frac{1}{G} \frac{d\sigma_\tau}{dt} \quad (6.5)$$

Интегрирование выражения (6.5) приводит к известному выражению $\varepsilon_t = \sigma_0/G$, т.е. к закону Гука (ниже индекс «т» у тангенциального напряжения и деформации опущен). Следовательно, при малом времени действия силы максвелловское тело (линейный аморфный полимер) деформируется за счет искажения валентных углов, длин связей и межмолекулярных расстояний, а работа деформирования превращается во внутреннюю энергию тела.

Если уравнение (6.4) проинтегрировать при начальном условии $\varepsilon = \sigma_0/G$ для $t = 0$ и при $\sigma = \sigma_0$, то оно преобразуется в форму

$$\varepsilon = \frac{\sigma_0}{G} + \frac{\sigma}{\tau G} t. \quad (6.6)$$

Уравнение (6.6) показывает, что при воздействии постоянного напряжения σ_0 линейный аморфный полимер сначала ($t = 0$) обнаруживает упругую деформацию, а затем деформацию течения. Если нагрузка действует достаточно долго ($t \gg 0$), то упругая составляющая деформации становится пренебрежимо малой по сравнению с вязкой и уравнение (6.6) можно представить в виде $\varepsilon = \sigma_0 t / \tau G$, который представляет собой интегральную форму записи закона течения идеальных жидкостей $\sigma = \eta(\varepsilon/t)$ (закона Ньютона), при условии что вязкость $\eta = \tau G$.

Все ньютоновские жидкости (вода, бензол и др.), вероятно, обладают как упругими, так и вязкими свойствами, однако их наибольшее время релаксации очень мало ($\sim 10^{-10}$ с) и вязкая составляющая перекрывает упругую в столь короткое время, что последнюю обнаружить экспериментально не удастся.

Как следует из вышеизложенного, оценить физическое состояние линейного аморфного полимера по величине и характеру его деформации не просто, так как при постоянной температуре в зависимости от времени действия нагрузки он обнаруживает деформации то твердого тела, то жидкости.

Чисто умозрительно рассмотрим процесс деформирования гибкой изолированной макромолекулы при температуре выше T_c , т.е. в условиях проявляющейся сегментальной подвижности. Поскольку макромолекула гибкая, то наиболее вероятной ее исходной конформацией будет свернутый клубок, который под действием приложенной к концам цепи нагрузки мысленно растянем в прямую линию (без искажения валентных углов и длин связей — только за счет перемещений сегментов вследствие вращения вокруг осей связей). После снятия нагрузки макромолекула под действием колебательных и поступательных движений сегментов вернется в свое наиболее вероятное свернутое состояние. Рассмотренный процесс и представляет собой модельный вари-



ант развития и снятия обратимой деформации линейного аморфного полимера (качественно картина не изменится, если деформированию будет подвергаться тело, состоящее из множества таких макромолекул).

Ясно, что ответственным за развитие обратимой деформации линейного полимера является тепловое движение его кинетических элементов (сегментов); развивающуюся при этом сравнительно большую по величине обратимую деформацию (до нескольких сотен процентов) и называют эластической или высокоэластической. Полимеры, способные к проявлению эластической деформации, называют *эластомерами*.

Термодинамика высокоэластической деформации. Поскольку ку высокоэластическая деформация является обратимым процессом, происходящим при постоянных температуре и объеме, то в соответствии с первым законом термодинамики

$$dQ = dU + dA, \quad (6.7)$$

т.е. подводимая к равновесной системе теплота расходуется на изменение ее внутренней энергии и на работу против внешних сил.

В соответствии со вторым законом термодинамики, если количество теплоты Q поглощается системой путем обратимого процесса при температуре T , то энтропия системы S изменяется на величину $dS = dQ/T$, т.е.

$$dQ = TdS, \quad (6.8)$$

и из уравнений (6.7), (6.8) имеем

$$-A = dU - TdS. \quad (6.9)$$

При деформации эластомера (аморфного полимера, находящегося в высокоэластическом состоянии) $-dA = fdl$, где f — сила, деформирующая образец; dl — его деформация. Следовательно,

$$fdl = dU - TdS. \quad (6.10)$$

При постоянных температуре и объеме образца имеем общее выражение для изменения термодинамических параметров эластомера при деформации:

$$f = \left(\frac{dU}{dl} \right)_{T, V} - T \left(\frac{dS}{dl} \right)_{T, V}. \quad (6.11)$$

Уравнение (6.11) указывает на существование двух типов упругости: один связан с изменением внутренней энергии, второй — с тепловым движением и с изменением энтропии. При деформации идеального кристалла взаимное расположение его частиц



практически не изменяется, член $\left(\frac{dS}{dl}\right)_{T, V}$ в уравнении (6.11) равен нулю и

$$f = \left(\frac{dU}{dl}\right)_{T, V}, \quad (6.12)$$

т.е. работа внешней деформации расходуется только на изменение внутренней энергии. Следовательно, как и отмечено выше, деформация кристалла имеет чисто энергетический характер.

При деформации идеального каучука, происходящей без изменения валентных углов, длин связей и межмолекулярных состояний, внутренняя энергия не изменяется:

$$\left(\frac{dU}{dl}\right)_{T, V} = 0$$

и упругие силы при изменении длины образца обусловлены только изменением энтропии:

$$f = -T \left(\frac{dS}{dl}\right)_{T, V}. \quad (6.13)$$

Таким образом, высокоэластическая деформация эластомера зависит от температуры и изменения энтропии, что указывает на кинетический характер этого процесса.

В соответствии с уравнением Больцмана энтропия связана с термодинамической вероятностью системы W :

$$S = k \ln W, \quad (6.14)$$

где k — константа Больцмана.

В процессе развития высокоэластической деформации, когда происходит переход от свернутых конформаций цепей к более вытянутым, уменьшается число способов расположения сегментов и звеньев, т.е. уменьшается и энтропия. Поэтому считают, что высокоэластичность имеет «газовую» природу: в идеальном эластомере напряжение при деформации обусловлено только изменением характера расположения сегментов (в вытянутой цепи они расположены более согласованно, чем в свернутом клубке), а в идеальном газе — только изменением порядка в расположении его молекул.

В случае растяжения одной макромолекулы получено следующее выражение для модуля сдвига:

$$G = \frac{3k}{nl^2} T \quad (6.15)$$



(n — число звеньев в цепи; l — длина одного звена), или, для равновесного модуля G_∞ :

$$G_\infty = NkT, \quad (6.16)$$

где N — число сегментов в макромолекуле.

Аналогичные выражения справедливы и для модуля растяжения-сжатия E (при условии что $E = 3G$).

Для исключения сопутствующих процессов течения высокоэластичность обычно изучают для редкосшитых гибкоцепных аморфных полимеров с частотой пространственной сетки $n_c = \rho_2/M_c$ (см. п. 1.1.2), где ρ_2 — плотность полимера; M_c — молекулярная масса отрезка цепи между узлами сетки.

В случае деформации слабо сшитых идеальных эластомеров получены следующие выражения для напряжения σ :

$$\sigma = \frac{\rho RT}{M_c} \left[\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right] \quad (6.17)$$

и модуля упругости E :

$$E = \frac{3\rho RT}{M_c}. \quad (6.18)$$

В уравнении (6.17) λ — относительное удлинение или степень растяжения, $\lambda = l_t/l_0$, где l_t и l_0 — текущая и исходная длина образца.

С ростом температуры модуль эластичности возрастает (как повышается и давление при нагревании газа в замкнутом объеме), а при нагревании растянутого эластомера он уменьшается, что является прямым экспериментом по превращению тепловой энергии в механическую.

Однако закономерности деформации реальных эластомеров несколько отличаются от закономерностей деформации идеальных, что обусловлено следующими причинами:

- изменением объема эластомеров при деформировании, свидетельствующим об изменении расстояний между участками цепей и, следовательно, внутренней энергии; вклад энергетической составляющей в общее напряжение деформирования типичного ненаполненного эластомера при обычной температуре составляет 5–15%, однако он возрастает с понижением температуры и приближением ее к температуре стеклования;

- ростом доли энергетической составляющей по мере повышения степени деформирования, т.е. по мере все большего растяжения макромолекул;

- развитием одновременно с высокоэластической деформацией процессов пластического течения за счет взаимного перемещения макромолекул линейных полимеров;



• замедленным развитием высокоэластической деформации, особенно при температурах, близких к температуре стеклования.

В связи со значительной долей упругой составляющей в высокоэластической деформации реальных эластомеров их эластические свойства не подчиняются уравнению (6.17), а описываются эмпирическим уравнением Муни — Ривлина

$$\sigma = \left[C_1 + \frac{C_2}{\lambda^2} \right] \left[\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right], \quad (6.19)$$

в котором C_1 и C_2 — константы ($C_1 = RT/M_c$).

6.2.2. Релаксационные механические свойства полимеров

Релаксационными называют процессы перехода систем из одного равновесного состояния в другое, осуществляемые под действием теплового движения кинетических элементов. Процесс развития и снятия высокоэластической деформации — это типично релаксационный процесс, так как переход от свернутых конформаций цепей к вытянутым и наоборот требует многих перемещений сегментов, осуществляющих тепловое движение в высокоэластическом состоянии. К релаксационным процессам относятся выравнивание неравномерно распределенной концентрации растворенного вещества, ориентация и дезориентация молекул диэлектрика в электрическом поле.

Любой релаксационный процесс характеризуется временем, в течение которого в системе, находящейся в равновесии и подвергнутой внешнему воздействию, вследствие теплового движения установится новое равновесие. Это время называют временем релаксации; о его величине судят по тому, с какой скоростью то или иное свойство системы приближается к своим равновесным значениям; обычно скорость такого изменения выражается экспоненциальным законом

$$y = y_0 e^{-t/\tau}, \quad (6.20)$$

где y_0 — показатель свойства в начальный момент времени при $t = 0$; t — время от начала отсчета; τ — время релаксации.

Время релаксации (перехода системы в новое равновесие) зависит от температуры и уменьшается с ее повышением в связи с увеличением интенсивности теплового движения кинетических элементов системы. Особенно ярко проявляются релаксационные явления при развитии высокоэластической деформации.

Упругое последствие (ползучесть). Если к образцу линейного аморфного полимера приложено постоянное напряжение, то деформация образца будет постепенно увеличиваться во времени (рис. 6.25).



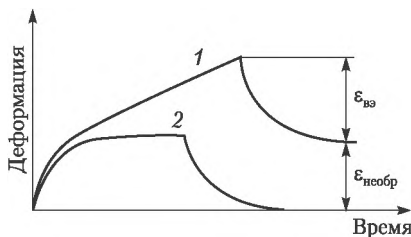


Рис. 6.25. Кривые упругого последствия (ползучести) линейного (1) и слабосшитого (2) аморфных полимеров

Общая деформация при постоянной нагрузке складывается из суммы упругой ($\epsilon_{упр}$), высокоэластической ($\epsilon_{вз}$) и необратимой деформации течения ($\epsilon_{необр}$): $\epsilon_{общ} = \epsilon_{упр} + \epsilon_{вз} + \epsilon_{необр}$. В связи с относительно небольшой по сравнению с другими видами деформации величиной $\epsilon_{упр}$ (доли процента) ее можно пренебречь и рассматривать кривую ползучести как результат развития высокоэластической и необратимой деформаций. То, что это так, подтверждает вторая ветвь кривой 1 на рис. 6.25, полученной после снятия нагрузки: высокоэластическая составляющая общей деформации постепенно исчезает, однако полного сокращения образца не происходит и он остается более длинным вследствие развившейся необратимой деформации течения. Вторым подтверждением ее проявления является кривая ползучести слабосшитого полимера (кривая 2 на рис. 6.25): в связи с наличием редких поперечных связей между цепями их взаимные перемещения становятся невозможными и развивающаяся в процессе действия постоянной нагрузки деформация является только высокоэластической. Именно из такого рода зависимостей обычно определяют модуль высокоэластической упругости $E_{вз} = \sigma / \epsilon_{вз}$.

Под действием растягивающей нагрузки вследствие перемещений сегментов происходит постепенное раскручивание макромолекулярных клубков и переход их в более вытянутые в направлении действия силы конформации. Однако тепловое движение, включающее колебательные и поступательные перемещения сегментов, стремится вернуть растянутые макромолекулы в более свернутые исходные конформации. В результате действия этих двух противоположно действующих факторов происходит постепенное взаимное перемещение макромолекулярных клубков, т.е. развитие необратимых деформаций вязкого течения. Чем выше температура растяжения, тем меньше вязкость системы и в большей степени проявляется ее текучесть: прямолинейные участки кривых ползучести будут иметь больший угол наклона к оси абсцисс, т.е. деформация течения будет происходить с более высокой скоростью.



Величина высокоэластической деформации $\epsilon_{вэ}$ после ее полного развития не зависит от времени действия силы, в то время как необратимая деформация продолжает линейно расти во времени.

Ясно, что в отличие от практически мгновенно развивающейся обычной упругой деформации высокоэластическая деформация развивается во времени, причем тем дольше, чем ниже температура.

Релаксация напряжения. Ползучесть линейного аморфного полимера проявляется в условиях действия постоянного напряжения $\sigma = \text{const}$. Рассмотрим теперь поведение образца такого же полимера, быстро растянутого на определенную и постоянную величину $\epsilon = \text{const}$: с течением времени усилие, требующееся для удержания его в растянутом состоянии, будет уменьшаться и в пределе станет равным нулю, т.е. образец окажется ненагруженным (рис. 6.26), но при этом более длинным, так как заданная начальным быстрым растяжением деформация не исчезнет — она оказывается необратимой. Если же сразу после растяжения образец отпустить, то деформация исчезнет полностью. Следовательно, фиксируемая в начальный момент растяжения деформация является высокоэластической (большая по величине и обратимая по природе) — она развилась за счет перемещений сегментов и обусловленных этим конформационных переходов макромолекул, их растягиванием в направлении действия силы. Однако продолжающееся в растянутом образце тепловое движение в виде колебательных и поступательных движений сегментов приведет к постепенному сворачиванию растянутых макромолекул в клубки, близкие по форме к исходным, наиболее вероятным для данного полимера. Но это сворачивание цепей вызовет одновременное смещение их друг относительно друга, т.е. развитие процесса течения. Следовательно, кривая 1 релаксации напряжения линейного аморфного полимера на рис. 6.26 характеризует процесс постепенного перехода высокоэластической деформации в необратимую деформацию течения.

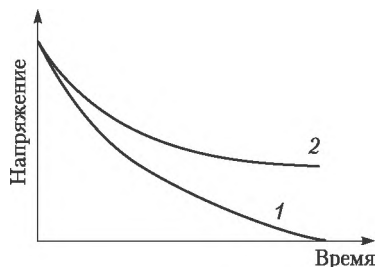


Рис. 6.26. Кривые релаксации напряжения аморфного полимера:

1 — линейного; 2 — слабосшитого

Скорость такого перехода зависит от сегментальной подвижности: при одинаковой температуре она будет выше для полимера с более гибкими цепями (меньше размер сегмента Куна), а для одного и того же полимера релаксация напряжения быстрее протекает при более высокой температуре.

Наличие даже редкой сетки поперечных связей между макромолекулами делает невозможным их взаимное перемещение, и релаксация напряжения протекает лишь частично (кривая 2 на рис. 6.26) — в основном за счет распада физических узлов сетки — зацеплений и захлестов макромолекул. Напряжение в сетчатом полимере локализуется на узлах химической сетки, и чем она чаще, тем больше остаточное напряжение. После снятия нагрузки образец сетчатого полимера почти полностью восстанавливает свою форму.

Рассмотрение поведения максвелловского тела в условиях релаксации напряжения (см. уравнение (6.4)) в случае $\varepsilon = \text{const}$ и $d\varepsilon/dt = 0$ приводит к равенству (при $\eta = \tau G$)

$$-\frac{1}{G} \frac{d\sigma}{dt} = \frac{\sigma}{\tau G}, \quad \text{или} \quad \frac{d\sigma}{\sigma} = -\frac{dt}{\tau}. \quad (6.21)$$

После интегрирования в пределах от σ_0 до σ и от 0 до t получаем

$$\sigma = \sigma_0 e^{-(t/\tau)}. \quad (6.22)$$

Уравнение (6.22) тождественно уравнению (6.20), записанному для релаксации напряжения. В случае $t = \tau$ имеем $\sigma_0/\sigma = e$, т.е. время релаксации соответствует тому отрезку времени, в течение которого напряжение уменьшится в e раз. При $t \gg \tau$ отношение $t/\tau \rightarrow \infty$ и $\sigma \rightarrow 0$, т.е. при большом времени наблюдения напряжение в образце упадет до нуля.

Логарифмирование (6.22) приводит к уравнению прямой линии в координатах « $\ln \sigma - t$ »; по тангенсу угла наклона этой прямой и определяют время релаксации.

Известно (с. 68), что

$$\tau = \tau_0 e^{\Delta U/RT}, \quad \text{или} \quad \ln \tau = \ln \tau_0 + \frac{\Delta U}{RT}, \quad (6.23)$$

где ΔU — энергия активации высокоэластической деформации.

Из найденных значений τ при разных температурах определяют величину ΔU , хотя зависимость (6.23) в широком интервале температур не является линейной. Так, для резины из натурального каучука энергия активации высокоэластической деформации в интервале температур от -50 до -20°C убывает с 59 до 46 кДж/моль.

Полимеры обычно характеризуются не одним, а целым набором значений времени релаксации, соответствующим перемещениям различных по длине участков цепей, их кооперативным движениям и перемещениям более крупных элементов (например, надмолекулярных образований, осколков ламелей и т.п.). Поэтому широко распространен модельный метод изучения релаксационных механических свойств аморфных полимеров. Простейшей моделью является последовательное соединение упругой пружины и поршня, помещенного в идеальную жидкость; комбинацию упругого и вязкого элементов называют моделью Максвелла (рис. 6.27, а).

При действии нагрузки в модели возникает деформация, состоящая из упругой и высокоэластической составляющих. Эта модель воспроизводит явление релаксации напряжения (время релаксации зависит от вязкости жидкости), однако не дает картины упругого последействия. Параллельное соединение двух указанных элементов, получившее название модели Кельвина — Фойгта (рис. 6.27, б), наоборот, не воспроизводит явления релаксации напряжения, но в условиях действия постоянного напряжения характер ее деформации будет таким же, как и слабосшитого полимера (см. кривую 2 на рис. 6.25). Скорость развития высокоэластической деформации в модели Кельвина — Фойгта можно регулировать вязкостью жидкости в пластическом элементе.

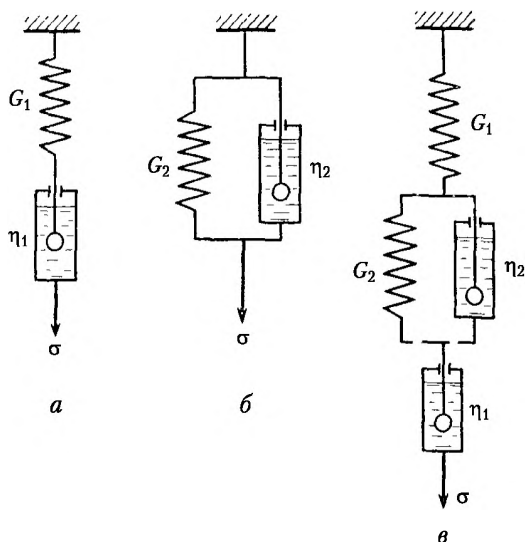


Рис. 6.27. Механические модели Максвелла (а), Кельвина — Фойгта (б) и объединенная модель (в)

Напряжение в модели Кельвина — Фойгта складывается из двух составляющих: $\sigma = \sigma_{\text{эл}} + \sigma_{\text{вязк}}$. В соответствии с законом Гука $\sigma_{\text{эл}} = G\varepsilon_{\text{эл}}$, а по закону Ньютона $\sigma_{\text{вязк}} = \eta(d\varepsilon/dt)$. Следовательно,

$$\sigma = \varepsilon_{\text{эл}}G + \eta \frac{d\varepsilon}{dt}. \quad (6.24)$$

После преобразований и интегрирования (с учетом равенства $\eta = \tau G$) получим выражение для деформации модели Кельвина — Фойгта:

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{G}(1 - e^{-t/\tau}). \quad (6.25)$$

Ползучесть линейного полимера достаточно хорошо моделирует объединенная механическая модель, состоящая из моделей Максвелла и Кельвина — Фойгта (рис. 6.27, в). Общая деформация объединенной модели включает мгновенно развивающуюся деформацию первого упругого элемента, замедленную упругую высокоэластическую деформацию второго элемента и необратимую деформацию течения третьего элемента:

$$\varepsilon_{\text{общ}} = \frac{\sigma}{G_1} + \frac{\sigma}{G_2}(1 - e^{-t/\tau}) + \frac{\sigma t}{\eta_2}. \quad (6.26)$$

Эти три типа деформации и проявляются на кривой ползучести для объединенной модели (рис. 6.28), хотя они лишь качественно передают поведение реального линейного полимера, так как учитывают лишь одно время релаксации. Лучшего совпадения можно достигнуть последовательным соединением объединенных моделей с различными значениями упругости и вязкости в параллельно соединенных элементах, т.е. при воспроизводстве процессов с различным временем релаксации.

Упругий гистерезис. Замедленное развитие высокоэластической деформации может существенно сказаться на характере зависимости «нагружение — разгружение», что проявляется в несовпадении значений деформации при нагружении и при снятии нагрузки для одних и тех же значений последней (рис. 6.29). Гистерезисная петля на рис. 6.29 может и не проявиться, если возраз-

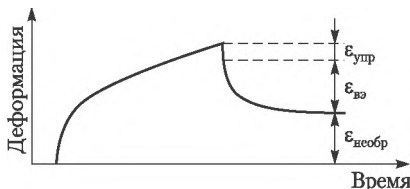


Рис. 6.28. Изменение во времени деформации объединенной модели

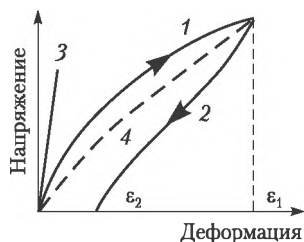


Рис. 6.29. Петля упругого гистерезиса:

1 — нагружение; 2 — разгружение; 3 — быстрое «нагружение — разгружение»;
4 — равновесная кривая

стание нагрузки происходит очень быстро или, наоборот, очень медленно. При быстром нагружении в образце не успевают произойти необходимые для развития высокоэластической деформации перегруппировки сегментов и конформационные переходы и образец полимера будет вести себя как обычное твердое тело — в нем обнаружится только практически мгновенно развивающаяся обычная упругая деформация (кривая 3 на рис. 6.29).

При медленном осуществлении цикла «нагружение — разгружение» в образце успевают произойти необходимые конформационные переходы макромолекул и фиксируемая деформация является равновесной высокоэластической.

Площадь, ограничиваемая гистерезисной петлей «напряжение — деформация», пропорциональна работе, теряемой в одном цикле деформирования. Действительно, площадь под верхней ветвью кривой равна $\int_0^{\varepsilon_1} \sigma_1 d\varepsilon$, а под нижней $\int_{\varepsilon_2}^{\varepsilon_1} \sigma_2 d\varepsilon$, откуда площадь петли

$$S_{\text{II}} = \int_0^{\varepsilon_1} \sigma_1 d\varepsilon + \int_{\varepsilon_1}^{\varepsilon_2} \sigma_2 d\varepsilon = \int_0^{\varepsilon_1} \sigma_1 d\varepsilon - \int_{\varepsilon_2}^{\varepsilon_1} \sigma_2 d\varepsilon.$$

Произведение под знаком интеграла представляет собой удельную работу:

$$\sigma d\varepsilon = \frac{f}{S} \frac{dl}{l_0} = \frac{f dl}{V} = \frac{dA}{V},$$

где f — приложенная сила; S — площадь поперечного сечения образца; l_0 — его исходная длина; dl — приращение длины при деформировании; V — объем образца.

Следовательно, площадь петли пропорциональна разнице между работой, затраченной на деформирование при нагружении, и работой, возвращенной при сокращении образца. Чем больше

площадь петли, тем больше механической работы теряется в цикле «нагружение — разгружение», превращаясь в тепловую энергию. Очевидно, что площадь петли гистерезиса характеризует механические потери в полимере при его деформировании.

Релаксационные явления при периодических нагрузках.

В реальных случаях изделия из полимеров часто подвергаются воздействию периодически повторяющихся нагрузок, когда циклы «нагружение — разгружение» повторяются многократно. Поскольку любую периодическую функцию можно представить суммой синусоидальных путем разложения в ряд Фурье, анализ поведения полимера под действием периодических воздействий сводится к рассмотрению воздействия на него синусоидально изменяющейся нагрузки

$$\sigma = \sigma_0 \sin \omega t, \quad (6.27)$$

где ω — круговая частота.

При приложении такой нагрузки к упругому твердому телу его деформация также будет изменяться синусоидально:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t. \quad (6.28)$$

Подставив уравнение (6.27) в выражение для закона течения идеальных жидкостей $\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt}$, получим

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\sigma_0}{\eta} \sin \omega t \quad (6.29)$$

и, после интегрирования,

$$\varepsilon = -\frac{\sigma_0}{\eta\omega} \cos \omega t = \frac{\sigma_0}{\eta\omega} \left[\omega t - \frac{\pi}{2} \right]. \quad (6.30)$$

Таким образом, в вязкой жидкости в результате воздействия синусоидального напряжения возникает также синусоидальная деформация, сдвинутая относительно синусоиды напряжения на угол $\pi/2$.

При деформации вязкоупругого тела (линейный аморфный полимер с замедленной высокоэластичностью) также может наблюдаться отставание деформации от напряжения, но на величину, меньшую 90° . Обычно это отставание характеризуют углом сдвига фаз δ :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t - \delta). \quad (6.31)$$

Это означает, что измеряемая полная деформация складывается из двух частей (рис. 6.30): действительной ε' , совпадающей по



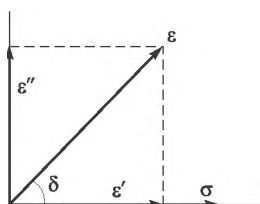


Рис. 6.30. Отставание деформации от напряжения при периодическом нагружении вязкоупругого тела

фазе с напряжением, и мнимой ϵ'' , сдвинутой по фазе от напряжения на 90° , при этом

$$\epsilon = \epsilon' + i\epsilon'', \quad (6.32)$$

где $i = \sqrt{-1}$.

Если первоначально задана синусоида напряжения, т.е. $\sigma = \sigma'$, то аналогичное выражение справедливо и для комплексного модуля:

$$G = G' + G''. \quad (6.33)$$

Отношение $\epsilon''/\epsilon' = \tan \delta$ — тангенс угла механических потерь — служит количественной мерой механических потерь при периодических воздействиях (аналогично $\tan \delta = G''/G'$).

Из изложенного очевидно, что площадь петли упругого гистерезиса и угол сдвига фаз δ взаимосвязаны. Действительно, подставив в выражение для площади петли упругого гистерезиса функции напряжения и деформации (уравнения (6.27) и (6.31)), получим после преобразований

$$S_{\Pi} = \pi \sigma_0 \epsilon_0 \sin \delta. \quad (6.34)$$

Это уравнение является основой для экспериментального определения угла сдвига фаз δ по площади петли. Уже после нескольких циклов «нагружение — разгружение» площадь петли принимает устойчивую форму, не изменяющуюся при дальнейшем циклировании нагрузки. Поскольку амплитуды напряжения σ_0 и деформации ϵ_0 задаются условиями опыта, из экспериментально определяемой площади петли можно по уравнению (6.34) вычислить угол сдвига фаз и долю рассеиваемой в виде теплоты механической энергии.

Величина угла сдвига фаз зависит от температуры и частоты внешнего механического воздействия. Теоретически получено следующее соотношение между тангенсом угла механических потерь, частотой и временем релаксации (т.е. температурой):

$$\tan \delta = \frac{D_1 \omega \tau}{D_1 + D_0(1 + \omega^2 \tau^2)}, \quad (6.35)$$

где D_0 и D_1 — величины, обратные упругому модулю ($D_0 = 1/G_0$) и равновесному модулю эластичности ($D_1 = 1/G_\infty$).

На рис. 6.31 представлены зависимости от температуры и частоты тангенса угла механических потерь и действительной части комплексного модуля: ясно, что с ростом температуры G' понижается, а с повышением частоты — увеличивается. Зависимость $\tan \delta$ от частоты и температуры выражается кривыми с максимумами.

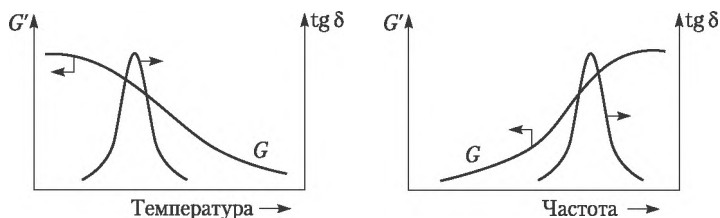


Рис. 6.31. Температурная и частотная зависимости $\tan \delta$ и действительного модуля G'

При анализе деформационного поведения вязкоупругого тела под действием периодической нагрузки показано, что максимум наблюдается при частоте $\omega = G/\eta$. Так как частота — величина, обратная длительности T одного цикла «нагружение — разгружение» ($\omega = 1/T$) и $\tau = \eta/G$, то очевидно, что максимальные гистерезисные потери достигаются при $t = \tau$, т.е. когда время действия силы (определяемое частотой ω) совпадает по величине со временем релаксации.

6.2.3. Методы определения физических состояний полимеров

Температурная зависимость любого свойства, связанного с тепловым движением, может быть использована для оценки физического (релаксационного) состояния полимера и температур перехода между ними.

Термомеханический метод основан на определении величины деформации в зависимости от температуры, при этом характер прилагаемой нагрузки может быть различным — постоянно действующая или периодически прилагаемая на определенный промежуток времени, а также циклическая. Зависимость деформации от температуры, получившая название термомеханической кривой и представленная в общем виде на рис. 6.32, позволяет сделать заключения о температурных интервалах существования полимера в том или ином физическом состоянии. Область I на рис. 6.32, в которой упругие деформации являются небольшими по величине и энергетическими по природе, соответствует стеклообразному состоянию. По достижении T_c начинается проявление

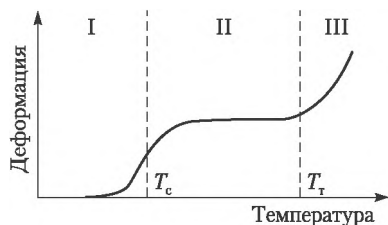


Рис. 6.32. Термомеханическая кривая линейного аморфного полимера сегментальная подвижность и макромолекулы приобретают некоторую способность к конформационным переходам, хотя они еще и затруднены высокой вязкостью и осуществляются замедленно — температурный интервал T_c соответствует переходу полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние. При T_c достигает максимального значения угол сдвига фаз между напряжением и деформацией в случае воздействия циклических нагрузок и наблюдаются максимальные потери механической энергии. Температурная область II соответствует развитому высокоэластическому состоянию: фиксируемые в ней деформации являются равновесными высокоэластическими, обусловленными конформационными переходами макромолекул в поле механических сил. По мере приближения к интервалу текучести начинают постепенно проявляться взаимные перемещения макромолекул, т.е. развиваться деформация течения — выше T_t полимер находится в вязкотекучем состоянии (область III).

В тех случаях, когда полимер имеет редкие поперечные связи, вязкотекучее состояние отсутствует и высокоэластическая деформация проявляется вплоть до температуры начала разложения полимера, выше которой ход термомеханической кривой имеет сложный характер. При увеличении частоты пространственной сетки высокоэластическая деформация уменьшается и, когда число поперечных связей превысит одну на каждый сегмент, трехмерный полимер будет деформироваться как обычное твердое тело, т.е. высокоэластическая деформация перестанет проявляться.

В ряду высокомолекулярных линейных полимергомологов температура стеклования не зависит от молекулярной массы, так как она определяется лишь размером среднестатистического сегмента; в то же время с увеличением размеров цепей становятся более трудноосуществимыми их взаимные перемещения, и они происходят при более высокой температуре. Следовательно, с ростом молекулярной массы линейного аморфного полимера происходит повышение температуры текучести (рис. 6.33), т.е. расширяется температурная область высокоэластического состо-

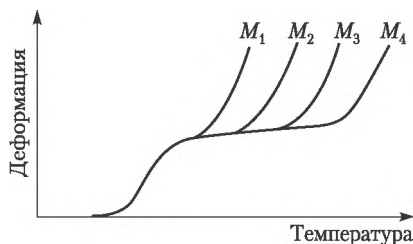


Рис. 6.33. Термомеханические кривые линейных аморфных полимергомологов ($M_1 < M_2 < M_3 < M_4$)

нения. В. А. Каргин и Т. И. Соголова установили эмпирическую зависимость между температурами стеклования T_c , текучести T_t и молекулярной массой:

$$\ln n = \ln n_c + \frac{B(T_t - T_c)}{C + (T_t - T_c)}, \quad (6.36)$$

в которой n и n_c — степени полимеризации макромолекулы и одного сегмента; B и C — константы для данного полимергомологического ряда.

При действии циклических нагрузок по зависимостям «деформация — напряжение» экспериментально определяют амплитуды деформации — получаемые для линейных аморфных полимеров температурные зависимости амплитуды деформации ε_0 аналогичны приведенной на рис. 6.32 термомеханической кривой.

Температура стеклования, определяемая термомеханическим методом, существенно зависит от времени действия силы на образец при каждом измерении деформации или от частоты при циклическом деформировании. Так, с повышением частоты прикладываемой нагрузки температура стеклования повышается (рис. 6.34). Для примера приведем значения T_c натурального каучука, определенные при различной частоте циклической нагрузки: при $\omega = 0,0167 \text{ с}^{-1}$ $T_c = -61^\circ\text{C}$; при $\omega = 0,167 \text{ с}^{-1}$ $T_c = -56^\circ\text{C}$; при $\omega = 1,67 \text{ с}^{-1}$ $T_c = -49^\circ\text{C}$; при $\omega = 16,7 \text{ с}^{-1}$ $T_c = -43^\circ\text{C}$; при $\omega = 2 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$ $T_c = -14^\circ\text{C}$; при $\omega = 8 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$ $T_c = -2^\circ\text{C}$.

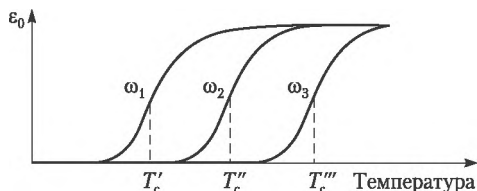


Рис. 6.34. Температурная зависимость амплитуды деформации при различных частотах ($\omega_1 < \omega_2 < \omega_3$)

Если термомеханическую кривую записывают при постоянно приложенной нагрузке (ее величину подбирают с учетом модуля эластичности испытуемого полимера), то высокоэластическая деформация проявляется при минимальной температуре, однако она остается выше, чем T_c , определенные другими методами, не связанными с механическим нагружением.

Дилатометрический метод основан на измерении удельного объема полимера (рис. 6.35, а); в связи с различной величиной свободного объема в стеклообразном и высокоэластическом состояниях и скоростью его изменения при нагревании или охлаждении на зависимости « $V_{уд} - T$ » появляется изгиб, по положению которого и определяют T_c .

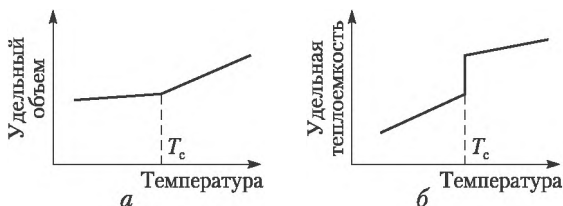


Рис. 6.35. Температурная зависимость удельного объема (а) и удельной теплоемкости (б)

Температурная зависимость теплоемкости. В интервале стеклования вследствие размораживания сегментальной подвижности происходит скачкообразное увеличение теплоемкости (рис. 6.35, б); по точке перегиба и определяют T_c . Однако чаще проводят нагревание образца полимера в калориметре со скоростью до нескольких десятков градусов в минуту. В момент стеклования и резкого повышения теплоемкости происходит временное понижение температуры образца — T_c определяют по положению минимума.

Диэлектрический метод основан на определении температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь. Как известно, помещенный в электрическое поле диэлектрик может подвергаться поляризации, причем возможность и величина поляризации зависят от температуры образца и частоты приложенного поля. При достаточно низких температурах, когда время релаксации τ велико, молекулы диэлектрика вследствие их низкой подвижности при всех частотах не «реагируют» на поле и диэлектрик ведет себя как неполярное тело. При этом возможна только поляризация, обусловленная деформацией молекул под действием поля, а диэлектрическая проницаемость имеет минимальное постоянное значение ϵ_{∞} .

При достаточно высоких температурах или очень низких частотах перемещение молекул диэлектрика следует за изменением поля, ориентационная поляризация развивается полностью, а диэлектрическая проницаемость при частоте $\omega \rightarrow 0$ достигает максимальной статической величины ϵ_0 . В температурном интервале, в котором происходит размораживание подвижности молекул диэлектрика, наблюдается отставание вектора тока в диэлектрике от аналогичного вектора внешнего электрического поля на угол δ , называемый углом диэлектрических потерь и являющийся количественной мерой энергии внешнего электрического поля, идущей на нагревание диэлектрика.

По аналогии с механическими динамическими измерениями при диэлектрических исследованиях полимеров используют понятие обобщенной диэлектрической поляризации ϵ , которая является комплексной функцией действительной и мнимой диэлектрической проницаемости:

$$\epsilon = \epsilon' + i\epsilon'', \quad (6.37)$$

при этом $i = \sqrt{-1}$, отношение $\epsilon''/\epsilon' = \operatorname{tg} \delta$ — тангенс угла диэлектрических потерь.

Вещественная ϵ' и мнимая ϵ'' части обобщенной диэлектрической проницаемости связаны с частотой ω и временем релаксации τ следующими соотношениями:

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2}; \quad (6.38)$$

$$\epsilon'' = (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}. \quad (6.39)$$

Из диэлектрических измерений определяют значения $\operatorname{tg} \delta$ при различных температурах и строят зависимости типа приведенной в общем виде на рис. 6.36 для аморфного полимера. Пики на температурной зависимости $\operatorname{tg} \delta$ обозначают начальными буквами греческого алфавита, начиная с высокотемпературного. В случае аморфных полимеров высокотемпературная область диэлектрических потерь (α -переход) обычно соответствует стеклованию, а положение максимума этого пика принимают за T_g . Релаксационную область α -перехода также называют областью **дипольно-сегментальных потерь**.

В зависимости от химического строения составных повторяющихся звеньев (наличия или отсутствия в них полярных связей) ниже T_g могут наблюдаться области диэлектрических потерь, связанные с проявлением подвижности отдельных групп и радикалов (так называемые **дипольно-групповые потери**). Число таких



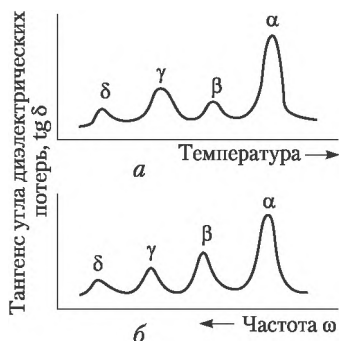
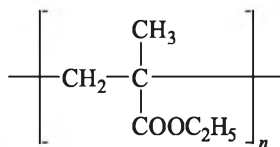
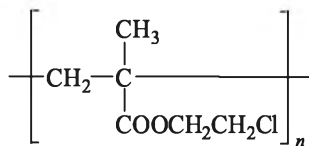


Рис. 6.36. Общий вид температурной (а) и частотной зависимостей (б) тангенса угла диэлектрических потерь для аморфного полимера

переходов зависит только от химического строения полимера. Так, на температурной зависимости $\tan \delta$ полистирола наблюдается только один пик дипольно-сегментальных потерь; для полиэтилметакрилата



кроме α -перехода проявляется еще область релаксации (β -переход), обусловленная проявлением подвижности полярных сложно-эфирных связей. Введение в β -положение этильного радикала последнего полимера атома хлора, т.е. переход к поли- β -хлорэтилметакрилату



приводит к появлению еще одного пика дипольно-групповых потерь, соответствующего размораживанию подвижностей диполей C-Cl.

Положение релаксационных пиков на температурной шкале зависит от частоты электрического поля: с ее повышением все переходы смещаются в область более высоких температур. Поэтому при определении T_c диэлектрическим методом необходимо обязательно указывать частоту поля, при которой проведено измерение.

Динамический механический метод. Если полимер не содержит полярных связей и группировок, то определение T_c и анализ особенностей теплового движения более мелких, чем сегмент, ки-

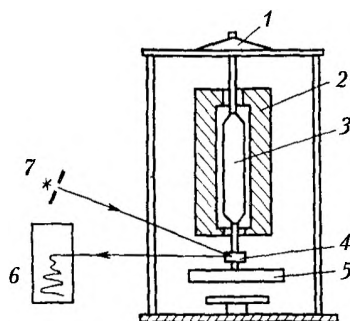


Рис. 6.37. Принципиальная схема устройства крутильного маятника:

1 — пускатель; 2 — термостат; 3 — образец полимера; 4 — зеркальце;
5 — инерционный диск; 6 — движущаяся фотобумага; 7 — источник света

нетических элементов проводят динамическим механическим методом — находят температурную зависимость тангенса угла механических потерь. Для определения используют различные конструкции крутильного маятника; принципиальная схема одного из таких приборов представлена на рис. 6.37.

Испытуемый образец полимера 3 крепится на подвесе к пускателю 1, а снизу образца закреплен инерционный диск 5 с зеркальцем 4 для фиксации колебаний. Перед началом измерений инерционный диск закручивают на определенный постоянный угол, а затем с помощью пускателя 1 его приводят в действие. Колебания диска, обусловленные упругими свойствами образца полимера, фиксируют на фотобумаге 6. Из полученных диаграмм затухающих колебаний, амплитуда и форма которых зависят от физического состояния испытуемого полимера, рассчитывают логарифм декремента затухания Δ , который пропорционален тангенсу угла механических потерь: $\Delta \approx \text{tg } \delta / \pi$. Приведенная на рис. 6.38 температурная зависимость $\text{tg } \delta$ для полиметилметакрилата была интерпретирована следующим образом. Первый релаксационный максимум при 20°C обусловлен движением боковых эфирных групп (область дипольно-групповых механических потерь), а основной переход около 100°C соответствует стеклованию (дипольно-сегментальные механические потери).

Метод ядерного магнитного резонанса. Ядра атомов элементов, имеющие магнитное спиновое число 1/2 и располагающиеся в отсутствие внешнего магнитного поля в пространстве статистически, будучи помещенными в сильное внешнее магнитное поле, ориентируют магнитные моменты вдоль поля или против него (рис. 6.39): происходит расщепление уровней магнитной энергии ядер, а разница энергии этих уровней соответствует энергии

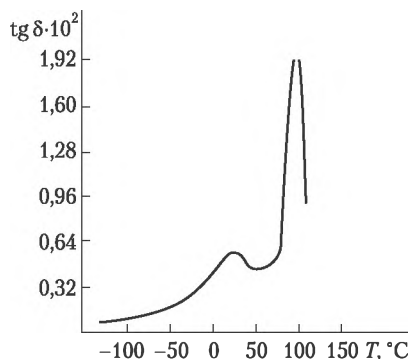


Рис. 6.38. Температурная зависимость тангенса угла механических потерь для полиметилметакрилата

электромагнитного излучения радиочастотного диапазона $\Delta E = h\nu$ ($\nu = 3 \cdot 10^6 \div 3 \cdot 10^{10}$ Гц), что соответствует длине волны $\lambda = 1 \div 10^4$ см. Во внешнем магнитном поле ориентация магнитных моментов большего числа ядер соответствует нижнему энергетическому уровню — наблюдается больцмановское распределение ядер по уровням энергии.

Однако если на образец вещества (полимера), помещенный в магнитное поле, воздействовать импульсным радиоизлучением с энергией, соответствующей всем возможным переходам между расщепленными уровнями в системе, то большая часть ядер ориентируется магнитными моментами против внешнего магнитного поля — происходит насыщение верхнего уровня. Однако тепловое движение, создавая локальные флуктуирующие магнитные поля, постепенно возвращает систему к исходному больцмановскому распределению ядер между уровнями их магнитной энергии. Время, в течение которого система ядер возвращается в исходное состояние, называют *временем спин-решеточной релаксации* и обозначают T_1 . Его рассчитывают из получаемых экспериментально кривых спада магнитной поляризации ядер (спада свободной ин-

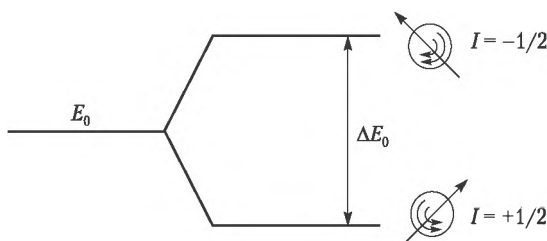


Рис. 6.39. Схема расщепления уровней магнитной энергии ядер во внешнем магнитном поле ($I = \pm 1/2$ — магнитный момент ядра)

дукции) в образце полимера, помещенного во внешнее магнитное поле и подвернутого при данной температуре импульсному воздействию радиоизлучения с широким спектром длин волн. На рис. 6.40 приведены температурные зависимости T_1 для полиэтилметакрилата и полиди-*n*-бутоксифосфазена. У полиэтилметакрилата (так же как и метил- или бутилметакрилатов) наблюдается три перехода (минимумы на зависимости T_1 от температуры): переход около 200°C связан с движением сегментов, при 0°C — с совместным движением боковых метильной и эфирной групп и при -150°C — переход, обусловленный движением только эфирных алкильных групп. В случае полиди-*n*-бутоксифосфазена наблюдается лишь два перехода: при -120°C (движением боковых алкокси-радикалов) и при -60°C (стеклование).

Кроме импульсного метода ядерного магнитного резонанса (ЯМР) для определения T_c и других переходов в полимерах используют также метод ЯМР широких линий. Известно, что изменение характера теплового движения в веществе сказывается на форме сигналов спектров ЯМР: наиболее узкие сигналы дают жидкие вещества, а на спектрах твердых соединений происходит значительное уширение сигналов. Поэтому переход «твердый полимер — высокоэластический полимер — вязкотекучий полимер» должен сопровождаться сужением линий на спектре ЯМР полимера. Зависимость ширины линии спектра ЯМР полиизобутиле-

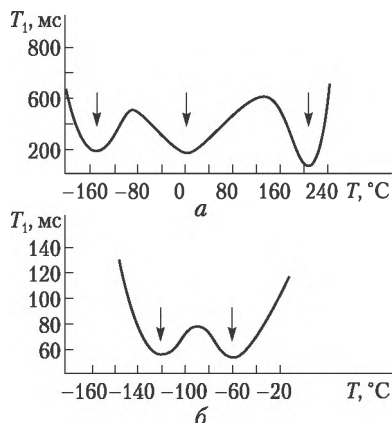
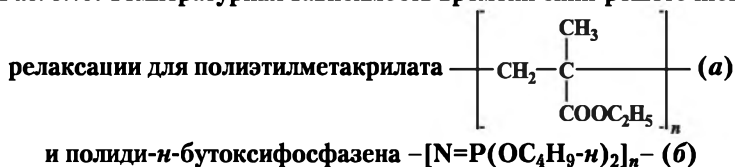


Рис. 6.40. Температурная зависимость времени спин-решеточной



на от температуры (рис. 6.41, *а*) имеет несколько перегибов. Первый переход при -100°C связан с размораживанием подвижности CH_3 -групп (их вращением вокруг осей связей с главной цепью); второй переход в интервале от -30 до $+10^{\circ}\text{C}$ обусловлен проявляющейся сегментальной подвижностью; третий переход при 30 – 40°C относят к движениям более крупных, чем сегмент, участков макромолекул (возможно, кооперативным движениям сегментов).

В случае спектральной линии полиметилметакрилата наблюдаются четыре области сужения (рис. 6.41, *б*): переход при 75°C обусловлен присутствием в образце незначительных количеств воды, а остальные связаны с проявлением подвижности CH_3 -групп (около -100°C), сложноэфирных фрагментов ($\sim -50^{\circ}\text{C}$) и сегментальной подвижности (около 140°C).

Значения температуры стеклования, найденные различными методами, могут существенно различаться; при использовании термомеханического метода получают наибольшие величины T_c (их иногда обозначают $T_c^{\text{мех}}$), в то время как найденные структурными методами (дилатометрическим, диэлектрическими и ЯМР) значения T_c ($T_c^{\text{ср}}$) оказываются более низкими. Видимо, указанные структурные методы фиксируют лишь появление начальной сегментальной подвижности, которой оказывается еще недостаточно для развития высокоэластической деформации.

Поэтому приводимые в литературе значения T_c одного и того же полимера могут быть различными. Обязательным при их определении должно быть кроме указания метода еще и точное определение условий: скорость нагревания или охлаждения (все методы), время действия нагрузки (механические методы), частота приложенного поля (диэлектрический метод). В табл. 6.12 приведены определенные дилатометрическим методом температуры стеклования некоторых полимеров. Дилатометрический метод наименее чувствителен к скорости нагревания: при изменении скорости нагревания на один порядок значения T_c изменяются

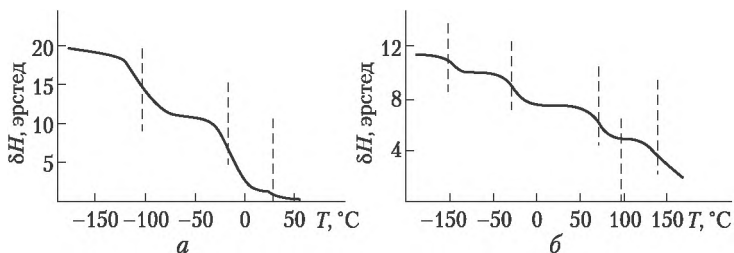


Рис. 6.41. Температурная зависимость ширины линий (H) на спектрах ЯМР полиизобутилена (*а*) и полиметилметакрилата (*б*)

Таблица 6.12

**Температуры стеклования некоторых полимеров,
определенные dilatометрическим методом**

Полимер	$T_g, ^\circ\text{C}$
Политетрафторэтилен	$-150^* (T_{пл} = 327^\circ)$
Полидиметилсилоксан	$-120^* (T_{пл} = -70^\circ)$
Полиизобутилен	-75
Натуральный каучук	-70
Поли-бис-трифторэтоксифосфазен	-65
Полихлорпрен	-40
Полибутадиен	-40
Поливинилиденхлорид	-17
Полиэтилен	$-20^* (T_{пл} = 130^\circ)$
Полиметилакрилат	10
Поливинилацетат	28
Полиэтилметакрилат	50
Поливинилхлорид	80
Полистирол	100
Полиметилметакрилат	100
Полиакрилонитрил	Выше температуры разложения
Ацетат целлюлозы	То же

* Приведена T_g аморфной фазы; в скобках указаны температуры плавления кристаллической фазы.

всего на несколько градусов, что, учитывая точность метода (± 5), позволяет сопоставлять данные разных работ без указания скорости нагревания.

Могут существенно различаться и определенные различными методами температуры переходов ниже T_g , соответствующих одним и тем же видам движений. Точно так же не все они могут проявляться при использовании данного метода. Поэтому отнесение релаксационных переходов в полимерах обычно производят при сравнительном анализе результатов нескольких методов.

6.2.4. Стеклообразное состояние полимеров

По мере понижения температуры полимера, находящегося в высокоэластическом релаксационном состоянии, интенсивность поступательных, а затем и колебательных движений его сегментов понижается, возрастает вязкость системы (межмолекулярное взаимодействие) и уменьшается ее удельный свободный



объем $V_{\text{св}}$. При достижении последним значения около 2,5% движение сегментов практически прекращается и полимер становится стеклообразным — это происходит при температуре T , равной температуре стеклования T_c (вернее, температуре структурного стеклования $T_c^{\text{стр}}$). В то же время способность эластомера к высокоэластической деформации понижается при уменьшении времени действия механической нагрузки: если время ее действия t меньше или равно времени релаксации $t \leq \tau$ (см. уравнение (6.25)), то полимер выше $T_c^{\text{стр}}$ становится как бы твердым, т.е. в этом случае наблюдается «механическое стеклование» системы — подвижность сегментов полностью не исчезает, их расположение в пространстве не фиксируется, как при структурном стекловании, однако скорость теплового движения оказывается меньше скорости приложения силы и полимер ведет себя как стеклообразный. Следовательно, механическое стеклование наступает в высокоэластическом полимере при $t < \tau$ (уравнение (6.25)). Далее рассмотрены структурно-застеклованные полимеры.

Возрастание времени релаксации перегруппировок сегментов и резкое понижение интенсивности их движений в области T_c приводит к тому, что при стекловании фиксируется неравновесная конформационная структура макромолекул; как следствие, свойства стеклообразного полимера могут изменяться во времени, например удельный объем. На рис. 6.42 показано изменение во времени разности между удельным объемом поливинилацетата в данный момент времени V_t и его равновесным удельным объемом V_∞ при той же температуре. Очевидно, что с повышением температуры полимер быстрее приближается к равновесному состоянию (минимальное значение ΔV). Чем быстрее происходит охлаждение при стекловании, тем в большей степени неравновесной оказывается структура стеклообразного полимера. Выдержка

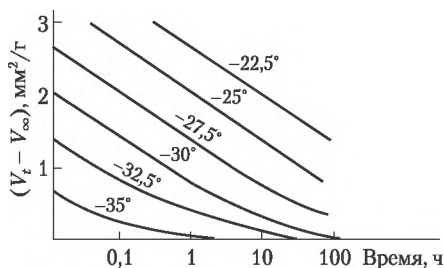


Рис. 6.42. Изменение во времени разности между удельным объемом поливинилацетата в данный момент времени V_t и его равновесным удельным объемом V_∞ (цифры у кривых — температура выдержки образца при стекловании)

такого полимера при температуре, близкой к T_c (как в случае поливинилацетата — см. рис. 6.42), способствует постепенному протеканию необходимых релаксационных процессов и формированию более близких к равновесным полимерных стекол.

В связи с длинноцепочечным строением полимерных молекул и большим размером теряющих при стекловании подвижность кинетических элементов (сегменты) полимерные стекла, как правило, являются менее плотно упакованными, нежели их низкомолекулярные аналоги, и имеют больший свободный объем.

Доля свободного объема в стеклообразных полимерах связана с химическим строением макромолекул, т.е. с их гибкостью. Чем меньше размер сегмента, тем легче осуществляются при стекловании необходимые перемещения сегментов, тем более плотно упакованной и близкой к равновесной оказывается конформационная структура цепей. И наоборот, полимеры с жесткими макромолекулами образуют более рыхло упакованные системы; в связи с огромным временем релаксации неравновесность таких систем сохраняется сколь угодно долго — эти системы принято называть метастабильными.

В принципе при достаточно медленном охлаждении полимера его можно получить и в равновесном состоянии ниже температуры стеклования; необходимое для этого время будет тем больше, чем ниже температура. Так, было показано, что для установления равновесной структуры высокомолекулярного полистирола при 60°C (для полистирола $T_c = 100^\circ\text{C}$) требуется примерно 17 ч, а при 20°C — уже 10^5 ч, т.е. несколько десятков лет.

Особенности механических свойств стеклообразных полимеров. При воздействии постепенно возрастающих механических нагрузок стеклообразные полимеры сначала деформируются как обычные твердые тела (участок I на рис. 6.43): деформация носит обычный упругий характер, т.е. обусловлена изменениями валентных углов, длин связей и межмолекулярных расстояний. На участке II при практически постоянной нагрузке наблюдается значительное (до нескольких десятков процентов) удлинение полимера, визуально проявляющееся в образовании на образце более тонкой части («шейки») и ее постепенном удлинении. Участок III отвечает деформации материала шейки до ее разрыва (звездочка на диаграмме). Если растяжение прекратить незадолго до разрыва, то деформации, развившиеся на участках I и III, исчезнут, а на участке II — сохранятся. Однако после нагревания материала растянутой шейки до T_c или чуть выше эта деформация также исчезнет — образец примет первоначальные размеры. Указанный факт свидетельствует о высокоэластическом характере



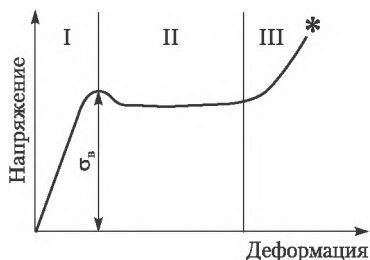


Рис. 6.43. Зависимость «напряжение — деформация» для стеклообразного полимера

(большая по величине и обратимая по природе) деформации, сопровождающей образование шейки.

Высокоэластические деформации, развивающиеся в стеклообразных полимерах под действием достаточно больших механических нагрузок (10–200 МПа в зависимости от температуры и природы полимера), называют **вынужденно-эластическими**. Механизм их развития тот же, что и обычных высокоэластических — конформационные превращения макромолекул за счет перемещений сегментов. Однако ниже T_c они перемещаются не самопроизвольно вследствие теплового движения, а вынужденно — под действием механической нагрузки. После снятия нагрузки тепловое движение не может вернуть растянутые макромолекулы в исходные конформационные состояния и растянутый на стадии формирования шейки образец сохраняет удлиненную форму: в нем как бы «заморожены» новые более вытянутые конформации цепей.

А. П. Александров предложил модифицированное уравнение, связывающее время релаксации сегментальных перегруппировок (уравнение (6.23)) с температурой:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{\Delta U - a\sigma}{RT}}. \quad (6.40)$$

В соответствии с этим уравнением на энергию активации сегментальных перегруппировок ΔU влияет не только природа полимера, но и приложенное напряжение (в уравнении (6.40) a — константа). При малых напряжениях $\Delta U \gg a\sigma$ и уравнение (6.40) превращается в уравнение (6.23), т.е. в этом случае напряжение не влияет на время релаксации сегментальной подвижности. При больших напряжениях τ существенно понижается и становится возможным развитие высокоэластической деформации в стеклообразном состоянии.

Напряжение, при котором в стеклообразном полимере развивается вынужденная эластическая деформация, называют **напря-**

жением вынужденной эластичности σ_v . Как следует из уравнения (6.40) и установлено экспериментально (рис. 6.44), с повышением температуры σ_v понижается и при достижении T_c принимает значение, соответствующее модулю эластичности данного полимера. Наоборот, при достаточно низких температурах вынужденная эластичность может не проявиться и разрушение полимера происходит раньше, чем произойдет достижение σ_v .

На рис. 6.45 сопоставлена температурная зависимость σ_v и прочности стеклообразного полимера $\sigma_{пр}$. Как очевидно из этого рисунка, проявление вынужденной эластичности возможно лишь выше некоторой температуры, называемой **температурой хрупкости** $T_{хр}$.

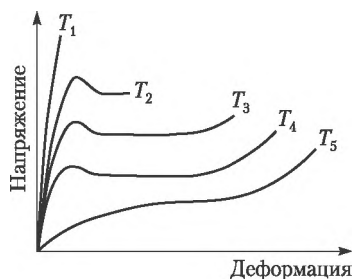


Рис. 6.44. Влияние температуры на вид кривых «напряжение — деформация» ($T_1 < T_2 < T_3 < T_4 < T_5$)

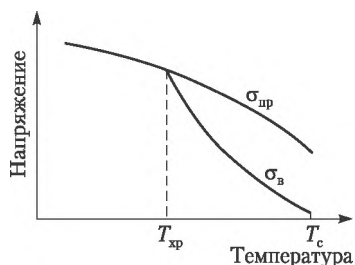


Рис. 6.45. Температурная зависимость σ_v и прочности ($\sigma_{пр}$) стеклообразного полимера

Следовательно, интервал $T_c - T_{хр}$ является той областью температур, в которой разрушение стеклообразного полимера сопровождается значительной деформацией, т.е. является нехрупким. Обычно температура хрупкости определяет нижний температурный предел использования полимеров как твердых пластиков. В табл. 6.13 сопоставлены значения T_c и $T_{хр}$ некоторых полимеров.

Полимеры с гибкими цепями образуют, как правило, плотноупакованные стекла, обладающие незначительными возможностя-

Таблица 6.13

Сопоставление температур стеклования и хрупкости некоторых полимеров

Полимер	T_c , °C	$T_{хр}$, °C	$T_c - T_{хр}$, °C
Полистирол	100	90	10
Полиметилметакрилат	100	10	90
Поливинилхлорид	80	90	170
Вулканизат НК	60	80	20

ми для проявления вынужденной эластичности и, следовательно, небольшим интервалом нехрупкого состояния. Наоборот, для рыхлоупакованных полимерных стекол на основе макромолекул средней жесткости сохраняются возможности вынужденного перемещения сегментов под действием механической нагрузки до достаточно низких температур.

Кроме химического строения цепей, определяющего их гибкость, величина нехрупкого интервала в случае олигомеров может определяться и молекулярной массой. По мере роста молекулярной массы в ряду полимергомологов сначала происходит повышение как $\sigma_{\text{в}}$, так и прочности (рис. 6.46), однако постоянные (не зависящие от дальнейшего повышения молекулярной массы полимера) значения $\sigma_{\text{в}}$ достигаются раньше, чем $\sigma_{\text{пр}}$. В результате зависимость $T_{\text{хр}}$ от молекулярной массы выражается кривой с экстремумом (нижняя кривая на рис. 6.47): для достаточно высокомолекулярных образцов температура хрупкости (как и $T_{\text{с}}$) от длины цепей не зависит — зависимость эта проявляется только для олигомеров.

Кривые на рис. 6.47 являются наглядной характеристикой взаимосвязи между молекулярной массой аморфного полимера и температурными областями их релаксационных состояний, при этом кривая $T_{\text{хр}}$ разделяет область стеклообразного состояния полимера на области нехрупкого (вынужденно-эластического) и хрупкого состояний.

На практике стеклообразные полимеры используют как твердые пластики, и нижней предельной температурой эксплуатации изделий из них является $T_{\text{хр}}$. Верхний температурный предел будет определяться приложенной нагрузкой, которую должно выдер-

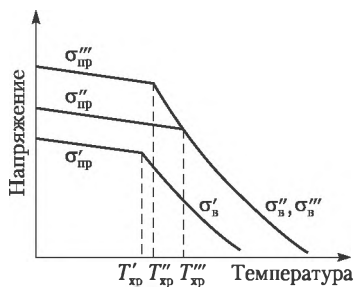


Рис. 6.46. Температурная зависимость прочности ($\sigma_{\text{пр}}$) и предела вынужденной эластичности ($\sigma_{\text{в}}$) для полимергомологов с различной молекулярной массой ($M' < M'' < M'''$)

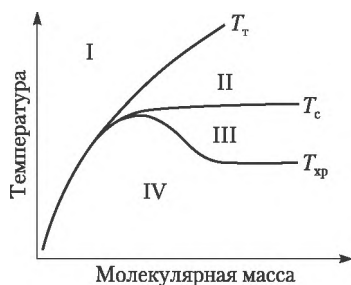


Рис. 6.47. Зависимость от молекулярной массы температур текучности, стеклования и хрупкости:

I — вязкотекучее состояние;
II — высокоэластическое состояние;
III — вынужденно-эластическое состояние; IV — хрупкое состояние

живать изделие из стеклообразного полимера. Для оценки верхнего температурного предела эксплуатации полимера проводят эксперименты по температурной релаксации напряжения при различных его исходных значениях (пунктирные кривые на рис. 6.48). Повышение напряжения в начальной стадии связано с тепловым расширением полимера; развивающиеся при дальнейшем нагревании вынужденные перемещения сегментов меняют конформации макромолекул и приводят к релаксации напряжения. Сплошная кривая, проведенная через максимумы пунктирных зависимостей, ограничивает температурную область работоспособности полимера как твердого пластика: эта кривая показывает, какую максимальную нагрузку может выдерживать полимер при данной температуре; в обратном случае можно определить максимальную температуру, до которой полимер выдерживает заданную нагрузку.

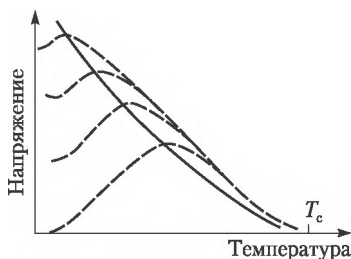


Рис. 6.48. Зависимости релаксации напряжения от температуры (пунктирные кривые) и кривая (сплошная линия), ограничивающая область работоспособности стеклообразного полимера

6.2.5. Вязкотекучее состояние полимеров

Текучее (жидкое) состояние веществ характеризуется их способностью к развитию необратимых деформаций, обусловленных взаимными поступательными перемещениями частиц (чаще — молекул). Механические свойства текучих систем изучает область механики, называемая **реологией** (от греч. рео — течь и логос — наука). Реология полимеров устанавливает взаимосвязи между напряжениями, деформациями и скоростью развития деформаций при различных температурах, режимах деформирования и для текучих полимеров различного химического строения и различных молекулярных масс. Знание таких зависимостей необходимо для создания и совершенствования процессов переработки полимеров путем формования их расплавов или растворов.

Длинноцепочечное строение полимерных молекул предопределяет ряд особенностей свойств полимеров, находящихся в жидком (текучем) состоянии.



Первой особенностью жидких полимеров является их очень высокая вязкость, которая при течении может составлять от нескольких тысяч до 10^{10} Па·с ($1 \text{ Па} \cdot \text{с} = 10 \text{ пуаз}$). Вследствие высокой вязкости текучих полимеров их называют вязкотекучими. Большие значения вязкости полимеров, возрастающие с повышением их молекулярной массы (по аналогии с ростом вязкости в гомологических рядах органических веществ), являются одним из доказательств длинноцепочечного строения макромолекул.

Вторая особенность вязкотекучих полимеров — одновременное проявление наряду с необратимой также и высокоэластической деформации. Особенно заметно это явление в процессе течения полимеров при невысоких температурах и небольших нагрузках. Текучие полимеры, в которых наряду с необратимой развивается и высокоэластическая деформация, называют вязкоупругими. Проявление высокоэластичности означает, что при течении происходит принудительное изменение конформаций макромолекул и числа контактов между ними, т.е. изменение структуры полимерной системы.

Третья особенность полимеров, находящихся в вязкотекучем релаксационном состоянии, заключается в сложном механизме их течения, которое в зависимости от условий может осуществляться путем перемещений отдельных участков цепей (сегментов), макромолекул в целом и даже их агрегатов.

Четвертая особенность процесса течения полимеров — наличие механохимических явлений. Высокая вязкость расплавов полимеров требует для осуществления их течения повышенных температур и механических нагрузок. Поэтому при выбранной температуре течения можно достигнуть такого момента, когда приложенной механической энергии станет достаточно для разрыва химических связей в макромолекулах. Этот механохимический крекинг вызовет уменьшение молекулярной массы и ускорение течения (хотя бы временное, пока образовавшиеся фрагменты не прореагируют путем рекомбинации или прививки к другим цепям). При механохимических процессах возможно образование разветвленных или частично сшитых структур, что может способствовать и замедлению течения.

Деформации при течении полимеров. При воздействии на расплав полимера механических нагрузок, вызывающих течение, наблюдается три простейших типа деформации: простой сдвиг, одноосное растяжение и всестороннее сжатие. Если плоскость А смещается в массе полимера относительно неподвижного элемента Б (материал полимера у стенки канала, в котором происходит течение), то деформация сдвига $\varepsilon_t = dl/l = \gamma$ (рис. 6.49, а). Дефор-



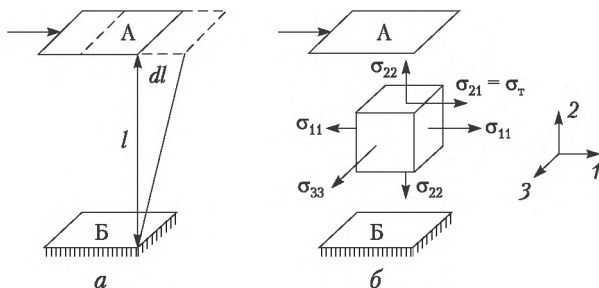


Рис. 6.49. Схема деформации сдвига (а) и часть сил, действующих на элемент объема текущего полимера (б)

мация сдвига γ — величина безразмерная. Скорость деформации сдвига $d\gamma/dt = \dot{\gamma}$ определяет изменение деформации во времени и имеет размерность с^{-1} . На элемент объема полимера, находящийся между плоскостями А и Б (рис. 6.49, б), действуют растягивающие напряжения σ_{11} , σ_{22} и σ_{33} , а также касательные (тангенциальные) напряжения $\sigma_{12} = \sigma_{21} = \sigma_{\tau}$.

Как уже отмечено, под влиянием приложенного напряжения в текущем полимере одновременно развиваются необратимые и обратимые высокоэластические деформации, а общая деформация является их суммой: $\gamma_{\text{общ}} = \gamma_{\text{вэ}} + \gamma_{\text{тек}}$. По мере течения высокоэластическая деформация достигает постоянного значения, а необратимая равномерно увеличивается во времени — состояние системы, при котором ее течение начинается с постоянной скоростью, называют **установившимся течением**. Установившемуся течению соответствует динамическое равновесие процессов изменения структуры под влиянием деформирования и ее восстановления под действием теплового движения.

Структуру текучей полимерной системы (расплава или концентрированного раствора) обычно представляют в виде флуктуационной сетки — узлами ее являются контакты между макромолекулами или их ассоциатами. При отсутствии нагрузки и постоянной температуре плотность узлов флуктуационной сетки постоянна; нагрузка, вызывающая течение (взаимное перемещение макромолекул), разрушает часть узлов, сдерживающих деформирование. Это приводит к быстрому понижению сопротивления течению, к структурной релаксации, заканчивающейся установившимся течением.

На рис. 6.50 представлено развитие общей деформации при низком и высоком постоянных напряжениях сдвига. Первые участки приведенных зависимостей (отрезок ОА) соответствуют условно-упругой деформации, т.е. успевшей развиться за время

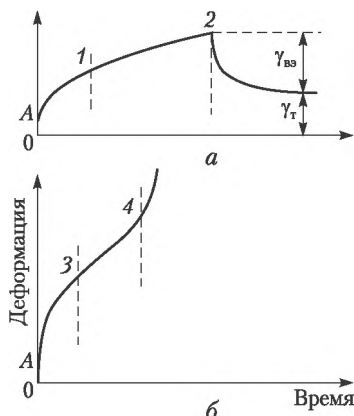


Рис. 6.50. Изменение во времени деформации вязкотекучего полимера при низком (а) и высоком (б) постоянных напряжениях сдвига

приложения нагрузки высокоэластической деформации. Второй участок на кривых рис. 6.50, ограниченный первой вертикальной пунктирной линией, соответствует достижению предельной высокоэластической деформации; при малой нагрузке (рис. 6.50, а) наряду с этим происходят незначительные изменения структуры и начинается установившееся течение. Снятие малой нагрузки в любой момент времени приводит к релаксации высокоэластической деформации и фиксации развившейся необратимой деформации.

При воздействии высокого напряжения сдвига быстрое нарастание высокоэластической деформации на участке до точки 3 задерживается и одновременно начинают частично разрушаться межмолекулярные связи. Постоянное и высокое напряжение действует на постепенно убывающее число таких связей, нагрузка на них возрастает и ускоряется процесс их разрушения (участок 3–4 на рис. 6.50, б). После разрушения флуктуационной сетки начинается установившееся течение (участок после точки 4). Протяженность переходного участка 3–4 зависит от нагрузки, и при большой ее величине этот участок может вырождаться в точку.

Вязкость полимерных систем. Процесс течения идеальных жидкостей подчиняется закону Ньютона

$$\sigma_t = \eta \dot{\gamma} \quad \text{или} \quad \lg \sigma_t = \lg \eta + \lg \dot{\gamma}, \quad (6.41)$$

показывающему на прямую пропорциональную зависимость между напряжением сдвига σ_t и скоростью сдвига $\dot{\gamma} = d\epsilon_t/dt$, при этом коэффициент вязкости (или просто вязкость) является константой для данной температуры и характеризует сопротивление

системы к сдвигу или внутреннее трение. Наряду со сдвиговыми деформациями при течении полимеров происходит их растяжение в направлении течения, например при действии нормального напряжения σ_{11} (см. рис. 6.49, б). Скорость деформации растяжения $d\epsilon_{11}/dt = \dot{\epsilon}$ называют **продольным градиентом скорости**, поскольку она зависит от перепада линейных скоростей перемещения соседних слоев в образце текущего полимера.

Растяжение жидкостей при течении было впервые изучено в начале XX в. Ф. Трутоном, который по аналогии с законом Ньютона связал скорость деформации растяжения $\dot{\epsilon}$ (продольный градиент скорости) с нормальным напряжением:

$$\sigma_{11} = \lambda \dot{\epsilon}, \quad (6.42)$$

где λ — коэффициент пропорциональности, называемый **продольной вязкостью**, измеряется в тех же единицах, что и сдвиговая вязкость η (Па·с или Пз), при этом $\lambda = 3\eta$ (как и $E = 3G$).

В отличие от низкомолекулярных жидкостей подчинение процессов течения полимеров закону Ньютона нетипично. Для большинства полимеров зависимость напряжения от скорости сдвига оказывается криволинейной (рис. 6.51), при этом вязкость, определяемая в каждой точке кривой по тангенсу угла наклона касательной в этой точке, с увеличением $\dot{\gamma}$ уменьшается. Такие системы называют **псевдопластичными** (кривая 3 на рис. 6.51). В случае псевдопластичных тел вязкость при постоянной температуре оказывается зависящей от σ_T и $\dot{\gamma}$ и ее называют **эффективной вязкостью** ($\eta_{\text{эф}}$).

У некоторых двухфазных высококонцентрированных полимерных систем увеличение скорости сдвига может приводить к повышению вязкости, например вследствие увеличения числа контактов между частицами одной из текущих фаз и возрастания доли процессов структурообразования. Такие текущие полимерные системы называют **дилатантными** (кривая 2 на рис. 6.51).

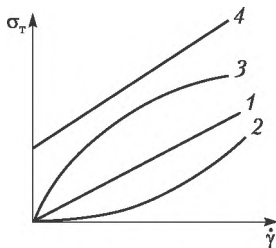


Рис. 6.51. Кривые течения:

- 1 — идеальная жидкость; 2 — дилатантная система; 3 — псевдопластичное тело; 4 — пластичное тело

Существуют полимерные системы (обычно наполненные — наполнитель образует нечто подобное пространственному каркасу), течение которых становится возможным только после достижения некоторого предельного значения напряжения сдвига: после его достижения система начинает течь как идеальная (кривая 4 на рис. 6.51) либо как неньютоновская жидкость.

В связи с тем что скорости и напряжения сдвига могут меняться в широких пределах (до 10 порядков), зависимости σ_t от $\dot{\gamma}$ чаще представляют в логарифмических координатах; типичная кривая течения псевдопластичной жидкости в широком интервале напряжения и скорости сдвига представлена на рис. 6.52, а, б.

В общем виде кривая имеет S-образный вид: при достаточно низких и высоких значениях скоростей и напряжении сдвига наблюдается пропорциональность между этими величинами. Из отсекаемых прямолинейными участками кривой течения на оси σ_t отрезков могут быть найдены значения наибольшей (η_0) и наименьшей (η_{\min}) ньютоновских вязкостей, при этом $\eta_0 > \eta_{\min}$. На начальном прямолинейном участке кривой внешнее воздействие, вызывающее течение, не влияет на структуру (если и изменяет, то тепловое движение ее восстанавливает). Средний криволинейный участок кривой (см. рис. 6.52, а) называют структурной ветвью — под действием напряжения и перемещения макромолекул нарушаются контакты между ними и изменяется структура системы. Полному разрушению структуры в системе отвечает переход к течению с наименьшей ньютоновской вязкостью.

Процессы разрушения или образования структур в текущей полимерной системе возможны и при постоянной скорости сдвига. Если для осуществления течения жидкости с постоянной скоростью сдвига требуется постепенно уменьшающееся во времени напряжение (до какого-то предела), то такую жидкость называют **тиксотропной**; само явление понижения вязкости системы за счет разрушения имеющейся в ней структурной организации при

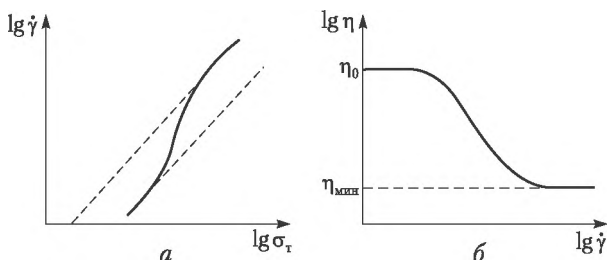


Рис. 6.52. Кривая течения псевдопластичной жидкости в широком интервале скоростей сдвига (а) и зависимость вязкости от $\dot{\gamma}$ (б)

течении с постоянной скоростью называют **тиксотропией**. Противоположное явление повышения во времени вязкости системы при течении с постоянной скоростью за счет формирования в ней новых межмолекулярных контактов, которые не могли реализоваться до течения, называют **реопексией**.

Наибольшая ньютоновская вязкость является наиболее важным параметром, характеризующим свойства полимеров в текучем состоянии; она зависит от температуры и молекулярной массы.

Как известно, возможность перемещения молекул в жидкостях определяется двумя факторами: наличием свободного объема и необходимостью преодоления сил межмолекулярного взаимодействия. Связь между свободным объемом жидкости и ее вязкостью дает уравнение

$$\ln \eta_0 = a + b \frac{V_{\text{св}}}{V_{\text{св}}}, \quad (6.43)$$

в котором a и b — константы (b близка к единице), связанные с природой полимера (жидкости); $V_{\text{св}}$ — собственный объем молекул в единице массы вещества; $V_{\text{св}}$ — его свободный удельный объем.

Величину $V_{\text{св}}$ рассчитывают из атомных объемов или находят экстраполяцией удельного объема жидкости к абсолютному нулю (без изменения фазового состояния).

Поскольку поступательное перемещение молекул жидкости возможно только выше T_c , когда доля свободного объема достигает 2,5% или более, то температуру стеклования принимают за начало отсчета и свободный объем при любой температуре рассчитывают по уравнению

$$V_{\text{св}} = V_{\text{св}}^c + \alpha V_{\text{св}}^c (T - T_c), \quad (6.44)$$

где $V_{\text{св}}$ и $V_{\text{св}}^c$ — удельный свободный объем полимера при температурах T и T_c ; α — термический коэффициент расширения при $T > T_c$.

Если уравнение (6.43) записать для двух температур и подставить в полученное выражение уравнение (6.44), то можно получить известную зависимость, называемую уравнением Вильямса — Ландела — Ферри (уравнение ВЛФ):

$$\ln \frac{\eta_0^c}{\eta_0} = \frac{A'(T - T_c)}{B' + (T - T_c)}, \quad (6.45)$$

в котором η_0^c и η_0 — вязкость при температурах T_c и T ; A' и B' — константы.

Вязкость полимеров при температуре стеклования составляет величину порядка 10^{12} Па·с, поэтому вязкость данной жидкости



при температуре T определяется только удаленностью ее от T_c . Уравнение (6.45) и выражение (6.36) для определения молекулярной массы по термомеханическим кривым аналогичны, что позволяет думать о важной роли сегментальной подвижности в течении полимеров.

Действительно, при превышении свободным объемом значения 0,025 (2,5%) основное влияние на зависимость вязкости полимера от температуры начинает оказывать межмолекулярное взаимодействие. В соответствии с активационной теорией Френкеля — Эйринга температурная зависимость вязкости выражается уравнением

$$\eta_0 = A \exp \left[\frac{\Delta G_{\text{вязк}}}{RT} \right], \quad (6.46)$$

где свободная энергия Гиббса активации вязкого течения $\Delta G_{\text{вязк}} = \Delta H_{\text{вязк}} - T \Delta S_{\text{вязк}}$. Подставив в уравнение (6.46) выражение для $\Delta G_{\text{вязк}}$ и приняв¹ $A \exp \left[-\frac{\Delta S_{\text{вязк}}}{R} \right] = A_0$, после логарифмирования получим

$$\ln \eta_0 = \ln A_0 + \frac{\Delta H_{\text{вязк}}}{R}. \quad (6.47)$$

В случае низкомолекулярных жидкостей теплота активации вязкого течения связана с теплотой испарения соотношением $\Delta H_{\text{исп}} = 4 \Delta H_{\text{вязк}}$, исходя из которого можно ожидать чрезвычайно больших значений $\Delta H_{\text{вязк}}$ для полимеров. Однако экспериментально установлено, что для полимергомологических рядов $\Delta H_{\text{вязк}}$ не зависит от молекулярной массы начиная с некоторого ее значения (рис. 6.53). Молекулярные массы, начиная с которых $\Delta H_{\text{вязк}}$ принимают постоянные значения, соответствуют размерам среднестатистического сегмента. Ясно, что кинетическими элементами, ответственными за течение полимера, являются сегменты. Следовательно, взаимные перемещения макромолекул при течении осуществляются по частям, путем поступательных движений сегментов таким образом, что центры тяжести цепей смещаются в направлении действия нагрузки. Такой механизм течения полимеров называют *сегментарным*.

Значения теплоты активации вязкого течения полимеров зависят от химического строения цепей и возрастают с повышением их

¹ Данное предположение не является строгим, так как в процессе течения энтропия системы может существенно изменяться: например, при продольном течении происходит растяжение макромолекул, сопровождаемое уменьшением конфигурационной составляющей энтропии.



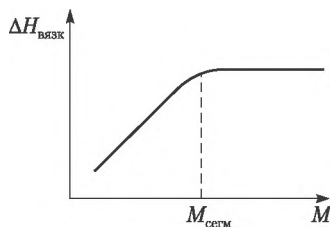


Рис. 6.53. Зависимость теплоты активации вязкого течения от молекулярной массы в полимергомологическом ряду

жесткости (размера сегмента): для поли-1,4-*цис*-бутадиена $\Delta H_{\text{вязк}} = 21$ кДж/моль; для линейного полиэтилена $\Delta H_{\text{вязк}} = 30$ кДж/моль; для разветвленного полиэтилена $\Delta H_{\text{вязк}} = 50$ кДж/моль; для полиизобутилена $\Delta H_{\text{вязк}} = 63$ кДж/моль; для полистирола $\Delta H_{\text{вязк}} = 118$ кДж/моль; для поливинилхлорида $\Delta H_{\text{вязк}} = 147$ кДж/моль; для поливинилацетата $\Delta H_{\text{вязк}} = 252$ кДж/моль.

Сегментарный механизм соблюдается только при течении под действием умеренных нагрузок и при не очень высоких температурах и чаще реализуется в среднеконцентрированных растворах полимеров. Истинный механизм течения конденсированных полимеров значительно сложнее.

Несмотря на независимость энергии активации вязкого течения достаточно высокомолекулярных полимеров от их молекулярной массы, сама вязкость возрастает с увеличением размеров цепей. Следовательно, в связи с независимостью в уравнении (6.47) от молекулярной массы второго члена правой части должна существовать зависимость от нее первого члена, т.е. $\ln A_0$. На основании экспериментального изучения течения большого числа полимеров установлена общая для них зависимость η_0 от молекулярной массы, которая в логарифмической системе координат представляется двумя пересекающимися прямыми (рис. 6.54). Значение молекулярной массы, отвечающее точке пересечения, называют критической молекулярной массой $M_{\text{крит}}$. Зависимость начальной вязкости гибкоцепных полимеров от их молекулярной массы до $M_{\text{крит}}$ имеет вид

$$\eta_0 = k_1 M, \quad (6.48)$$

а после $M_{\text{крит}}$

$$\eta_0 = k_2 M^{3.5}. \quad (6.49)$$

В уравнениях (6.48) и (6.49) величины M соответствуют их среднemasсовым значениям, а k_1 и k_2 — постоянные. Значения $M_{\text{крит}}$ превосходят размеры сегмента на порядок и находятся для непо-

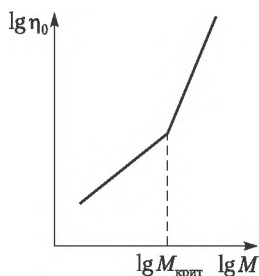


Рис. 6.54. Зависимость логарифма начальной вязкости полимера от логарифма его молекулярной массы

лярных и слабополярных полимеров в пределах от 4 до 40 тыс. Более резкая зависимость η_0 от молекулярной массы выше $M_{\text{крит}}$ объясняется возрастающей ролью межмолекулярных контактов, агрегацией макромолекул и образованием более устойчивой флуктуационной пространственной сетки.

Совместное рассмотрение зависимости наибольшей ньютоновской вязкости от температуры и молекулярной массы позволило выразить ее в виде общего уравнения (Флори и Фокс):

$$\eta_0 = f_1(T)f_1(M) \quad \text{или} \quad \lg \eta_0 = \lg f_1(T) + \lg f_2(M). \quad (6.50)$$

Полидисперсность при фиксированном M не оказывает сильного влияния на величину η_0 , но при увеличении разветвленности (при одинаковом M) наибольшая ньютоновская вязкость уменьшается. В случае звездо- или гребнеобразных полимеров зависимость η_0 от M оказывается существенно более сильной, чем следует из уравнения (6.49).

Эффективная вязкость зависит от напряжения сдвига, поэтому для ее определения уравнение (6.50) может быть модифицировано введением еще одного члена, учитывающего влияние напряжения сдвига:

$$\lg \eta_{\text{эф}} = \lg f_1(T) + \lg f_2(M) + \lg f_3(\sigma_{\tau}). \quad (6.51)$$

Последнее выражение справедливо до напряжений, соответствующих точке перегиба на кривой рис. 6.52, а; при более высоких значениях σ_{τ} зависимость $\eta_{\text{эф}}$ от молекулярной массы несколько ослабевает. Одновременно при очень интенсивном деформировании уменьшается и влияние температуры на эффективную вязкость. Найдено также, что теплота активации вязкого течения в области наименьшей ньютоновской вязкости ниже, чем в области η_0 .

Закон течения полимеров. В связи с отклонениями процессов течения полимеров от закона течения идеальных жидкостей и для расчета параметров процессов переработки полимеров в изделия

необходимо знание закона, в соответствии с которым происходит деформирование расплавов или растворов высокомолекулярных соединений.

Для полимеров наиболее типична кривая течения типа 3 на рис. 6.51; математическое описание такого рода кривых наиболее точно осуществляется степенной зависимостью

$$\sigma_T = \eta \dot{\gamma}^n, \quad (6.52)$$

которую удобнее представлять в логарифмических координатах. Показатель n в уравнении (6.52), называемый **индексом течения**, находят как тангенс угла наклона прямой в координатах « $\lg \sigma_T - \lg \dot{\gamma}$ ». Для ряда наиболее распространенных полимеров индекс течения — величина табличная. Знание этого показателя позволяет по одному значению напряжения и скорости сдвига рассчитать всю кривую течения данного полимера. Степенной закон течения соблюдается в достаточно широких пределах напряжений сдвига (2–3 порядка).

Контрольные вопросы и задания

1. Перечислите типы мезофаз органических соединений.
2. Укажите особенности свойств глобулярных кристаллических полимеров.
3. Назовите необходимые условия образования лиотропных жидких кристаллов полимеров.
4. Перечислите двухфазные модели кристаллических полимеров.
5. Напишите уравнение Аврами и укажите физический смысл входящих в него параметров.
6. Каковы необходимые условия образования 100%-но кристаллических полимеров?
7. Назовите основные особенности кристаллических полимеров.
8. Приведите примеры известных вам термотропных жидкокристаллических полимеров.
9. Перечислите пять возможных типов упорядоченности в полимерах.
10. Напишите общее уравнение деформации аморфного полимера.
11. Как изменяется с ростом температуры модуль высокоэластической деформации?
12. Укажите физический смысл угла сдвига фаз между напряжением и деформацией для эластомеров.
13. Перечислите методы определения физических состояний аморфных полимеров.
14. Что такое температуры стеклования и хрупкости?
15. Назовите основные особенности свойств жидких (вязкотекучих) полимеров.



Литература

1. *Аскадский, А. А.* Химическое строение и физические свойства полимеров / А. А. Аскадский, Ю. И. Матвеев. — М. : Химия, 1983.
2. *Бартенев, Г. М.* Физика и механика полимеров / Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленеv. — М. : Высшая школа, 1983.
3. *Вундерлих, Б.* Физика макромолекул / Б. Вундерлих. — М. : Мир, 1976. Т. 1.
4. *Гуль, В. Е.* Структура и механические свойства полимеров / В. Е. Гуль, В. Н. Кулезнев. — М. : Высшая школа, 1979.
5. Жидкокристаллические полимеры / под ред. Н. А. Платэ. — Л. : Химия, 1988.
6. *Кулезнев, В. Н.* Химия и физика полимеров / В. Н. Кулезнев, В. А. Шершнеv. — 2-е изд. — М. : Колос С, 2007.
7. *Папков, С. П.* Жидкокристаллические полимеры / С. П. Папков, В. Г. Куличихин. — М. : Химия, 1977.
8. *Перепечко, И. И.* Введение в физику полимеров / И. И. Перепечко. — М. : Химия, 1978.
9. *Платэ, Н. А.* Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы / Н. А. Платэ, В. П. Шибаев. — М. : Химия, 1980.
10. *Привалко, В. П.* Молекулярное строение и свойства полимеров / В. П. Привалко. — Л. : Химия, 1986.
11. *Тагер, А. А.* Физикохимия полимеров / А. А. Тагер. — 4-е изд. — М. : Научный мир, 2007.



Предметный указатель

Алкоголиз полиэфиров 45
Аминолиз полиамидов 46
Ацидолиз 45

Время оседлой жизни
— релаксации 198
Вулканизация 134
Вязкость полимеров 231
— наибольшая 234
— продольная 232
— эффективная 237

Гелеобразование при радиацион-
ном сшивании 144
— — — трехмерной поликонденса-
ции 53
Гистерезис упругий 208
Глубина превращения при поли-
конденсации 32
Группы мезогенные в боковых це-
пях 193
— — в основных цепях 191
— функциональные 6

Деактивация реакционных цент-
ров в поликонденсации 47
Деполимеризация по закону кон-
цевых групп 123
Деформация высокоэластическая
200
— — вынужденная 225
— при течении полимеров 229
Диаграммы состояния «жестко-
цепной полимер — раствори-
тель» 165
Дилатансия 232

Интербисополиконденсация 51

Каучук, вулканизация серой 133

Кинетика ионной полимеризации
циклосилоксанов
— кристаллизации полимеров 177
— окисления полимеров 149
— — в расплаве 67
Коэффициент второй вириальный
— разветвления при трехмерной
поликонденсации 55
Кристаллизация полимеров 171
— — под высоким давлением 180
Кристаллиты полимеров с полно-
стью вытянутыми цепями 181
Кристаллы полимеров глобуляр-
ные 162
— жидкие 156
— — лиотропные 164
— пластические 161

Ламели складчатые кристалличес-
ких полимеров 172
Латексы 224

Местонахождение реакционной
зоны при поликонденсации 60
Метилцеллюлоза, гидролиз 125
Методы определения размеров
и формы макромолекул
— — физических состояний:
• дилатометрический 215
• динамический механический 217
• диэлектрический 215
• по теплоемкости 215
• термомеханический 212
— ЯМР 218
Механизмы течения полимеров
229
Микрофибриллы в кристалличес-
ких полимерах 174
Модели полимеров механические
207

- Мономеры для поликонденсации 6
— — —, природа функциональных групп 8
— — полимеризации 160
- Новолаки 99
- Объем исключенный
— свободный 224
— удельный 223
- Окисление полимеров 146
- Отверждение 56
— фенолоформальдегидных олигомеров 99
- Олигомеры 99
- Параметр взаимодействия «полимер — растворитель»
— равновесной изогнутости цепей 166
- Параметры реакционной способности радикалов роста по Бэмфорду
— термодинамические кристаллизации и плавления полимеров 184
— — переходов в жидкокристаллических полимерах с мезогенными группами в основных цепях 192
- Петля упругого гистерезиса 209
- Ползуность 203
- Полиамидокислота 102
- Полиамиды ароматические жесткоцепные 69
- Полиарилаты 73
- Полибутadiен, синтез радикальной полимеризацией
— параметры кристаллической решетки 176
— циклизация в цепях под действием радикальных инициаторов 116
- Полиизопрен, молекулярная масса при анионной полимеризации
— циклизация в цепях при нагревании 118
- Полиимиды 13, 102
- Поликарбонаты 70
- Поликонденсация 5
— анионная 26
— в расплаве 60
— в растворе 68
- Поликонденсация
— гидролитическая кремнийорганических мономеров 13, 87
— ионно-координационная 27
— катионная 25
— межфазная 84
— — в системах «газ — жидкость» 85
— — — «жидкость — жидкость» 89
— при избытке функциональных групп одного вида 39
— свободно-радикальная 19
— с самопроизвольным выделением полимера из раствора 77
— совместная 49
— стадии процесса 25
— твердофазная 94
— — мономеров 94
— — олигомеров 96
— трехмерная 53
— удвоением 33
— фенола с альдегидами 27
— — — в присутствии щелочных катализаторов 28
— — — — кислот 29
— эмульсионная 79
- Поликоординация 20
- Полимеры жидкокристаллические термотропные 189
— — лиотропные 164
— кремнийорганические 30
— кристаллические 169
— линейные аморфные 195
- Полисилоксаны, вулканизация по концевым группам 131, 139
— — перекисная 136
— — — реакции гидридного присоединения 132
- Полистирол, активность радикалов при его образовании
— параметры кристаллической решетки изотактического полимера 176

- Полисульфоны ароматические 43
— —, синтез 61
Полиформальдегид, синтез
— деполимеризация по закону
концевых групп 124
— стабилизированный блокиров-
кой концевых групп 126
Полифосфазены
— вулканизация по реакции деа-
минолиза 132
— — — с хлорметилсилоксанами
130
Полициклизация линейная 101
Полиэтилен, кристаллизация 171
— — под высоким давлением 180
— кристаллическая решетка 175
Полиэтилентерефталат 61, 97
Полизифиры простые, реакции об-
разования
— сложные 6, 10
— — трехмерные 9
Последствие упругое 203
Правило Карозерса для завершен-
ности поликонденсации в мо-
мент начала гелеобразования 10
— Флори 17
Превращения полимераналогич-
ные 105
— — трехмерных полимеров 118
Прекращение роста цепей в поли-
конденсации 47
Процессы поликонденсации, обра-
тимость 22

Равновесие в поликонденсацион-
ных процессах 21
— — при плавлении кристалличес-
ких полимеров 183
Распределение молекулярно-мас-
совое в линейной поликонден-
сации 37
— — — трехмерной поликонденса-
ции 56
Распределение молекулярно-мас-
совое в линейной поликонден-
сации
— Флори 37
Распад макромолекул по закону слу-
чая 124
— — в твердом состоянии 128
— — смешанного типа 126
Реакции деструкции макромоле-
кул 123
— обменные при поликонденсации
44
— побочные при поликонденсации
в расплаве 63
— полимеров 104
— — под действием нагревания 140
— — — света и излучений 142
— сшивания макромолекул 129
— циклизации при поликонденса-
ции 42
Резолы 98
Рекристаллизация полимеров 188
Релаксация (процесс) 203
— напряжения 205
Решетка кристаллическая в поли-
мерах 176

Свойства кристаллических поли-
меров 183
— — — механические 186
— механические релаксационные
203
— — стеклообразных полимеров
224
Системы иницирующие окисли-
тельно-восстановительные
— реакционные для эмульсионной
поликонденсации 80
Смолы глифталевые 100
— ненасыщенные 101
— фенолоформальдегидные 98
— эпоксидные 100
— —, отверждение 101, 137
Сополимеры блочные
— поликонденсационные 49
Состояния физические аморфных
полимеров 195
Способность реакционная полиме-
ров 107
— — мономеров при поликонден-
сации 16



- Степень кристалличности 178, 181
— — в процессах поликонденсации 24
- Структуры надмолекулярные в кристаллических полимерах 172
- Сферолиты 174
- Сшивание полимеров за счет реакций с другими полимерами 129
— — — — с низкомолекулярными полифункциональными агентами 133
— — — — с участием функциональных групп одного и того же полимера 131
- Температуры критические растворения полимеров
— перехода «кристалл — пластический кристалл» 161
— плавления кристаллических полимеров 177, 183, 185
— просветления 158
— стеклования 212, 222, 227
— текучести 197, 213
— хрупкости 226
- Теплота активации вязкого течения полимеров 235
— плавления кристаллических полимеров 185
- Термодинамика высокоэластической деформации 200
— плавления полимеров 183, 185
- Течение полимеров, особенности 228
— —, закон 237
- Тиксотропия 233
- Уравнение Авраами 178
— Карозерса 34
- Фотолиз полимеров 142
- Функциональность 7
- Целлюлоза, гибкость макромолекул
— гидролиз метиловых эфиров 125
- Центр реакционный в поликонденсации 7, 25
- Циклизация при поликонденсации 42
— — полимераналогичных превращениях 116
- Эластичность вынужденная стеклообразных полимеров 225
- Энтальпия плавления кристаллических полимеров 185
- Энтропия, изменение при высокоэластической деформации 201
- Эффекты полимерные в химических реакциях макромолекул:
• влияния соседних звеньев 108
• доступности функциональных групп 108
• конфигурационный и конформационный 111
• кооперативный 111
• концентрационный 113
• надмолекулярный 112
• негомогенной активности 113
• электростатический 111
- Явления релаксационные механические 203
- ЯМР-метод определения физических состояний полимеров 218



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 2

Учебник для вузов

Формат 60×90 ¹/₁₆.
Гарнитура «Charter». Печать цифровая.
Усл. печ. л. 15,19

ООО «Издательство Юрайт»
111123, г. Москва, ул. Плеханова, д. 4а.
Тел.: (495) 744-00-12. E-mail: izdat@urait.ru, www.urait.ru

