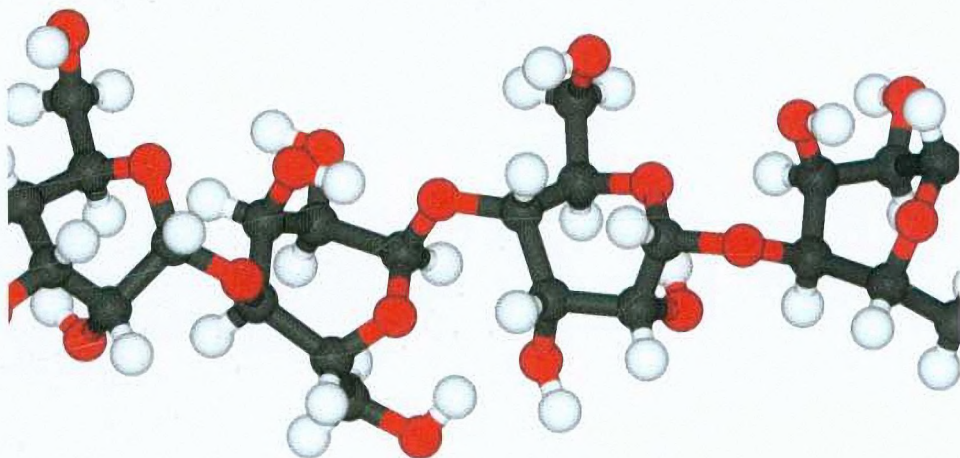




А. А. Коноплева, А. Р. Гатауллин, Ю. Г. Галяметдинов

ФИЗИКОХИМИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Учебное пособие



2018

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Казанский национальный исследовательский
технологический университет»

А. А. Коноплева, А. Р. Гатауллин, Ю. Г. Галяметдинов

ФИЗИКОХИМИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Учебное пособие

Казань
Издательство КНИТУ
2018



УДК 678.5.002.6:541.1(075)
ББК 35.71:24.5я7
К64

*Печатается по решению редакционно-издательского совета
Казанского национального исследовательского технологического университета*

Рецензенты:

*д-р пед. наук, канд. хим. наук, проф. С. И. Гильманишина
канд. техн. наук Ф. К. Мирясова*

Коноплева А. А.

К64 Физикохимия композиционных полимерных материалов : учебное пособие / А. А. Коноплева, А. Р. Гатауллин, Ю. Г. Галяметдинов; Минобрнауки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань : Изд-во КНИТУ, 2018. – 100 с.

ISBN 978-5-7882-2467-1

Содержит теоретические сведения по дисциплине «Физикохимия композиционных полимерных материалов».

Предназначено для магистрантов направления подготовки 18.04.01 «Химическая технология», программа подготовки «Физико-химические основы инновационных технологий надмолекулярно-организованных систем».

Подготовлено на кафедре физической и коллоидной химии.

УДК 678.5.002.6:541.1(075)
ББК 35.71:24.5я7

ISBN 978-5-7882-2467-1

© Коноплева А. А., Гатауллин А. Р.,
Галяметдинов Ю. Г., 2018

© Казанский национальный исследовательский
технологический университет, 2018



ВВЕДЕНИЕ

Целями освоения дисциплины «Физикохимия композиционных полимерных материалов» являются:

а) формирование знаний о полимерах: методах и способах их синтеза, как основы полимерных композитов; специфике свойств полимеров, обусловленной макроразмерами их молекул; полимерных композитах и их наполнителях;

б) обучение технологии получения полимеров и полимерных композитов, содержащих в качестве модификаторов наночастицы различной природы (фуллерены, наноалмазы, углеродные нанотрубки, органоглины, борные волокна, древесную муку, металлические и полупроводниковые нанокластеры и др.);

в) обучение способам применения полимерных композитов с целью создания материалов со специальными свойствами (антифрикционными, специальными электрическими, теплофизическими, огнезащитными и др.);

г) раскрытие сущности процессов, происходящих в полимерных нанокompозитах, способствующих усиливающему эффекту, что отличает их от просто наполненных полимерных систем, в которых роль наполнителя сводится к удешевлению цены конечного продукта.

Дисциплина «Физикохимия композиционных полимерных материалов» относится к дисциплинам по выбору части профессионального цикла основной образовательной программы и формирует у магистров по направлению подготовки 18.04.01 «Химическая технология» по программе «Физико-химические основы инновационных технологий надмолекулярно-организованных систем» специальные знания и компетенции, необходимые для выполнения научно-исследовательской, инновационной, научно-педагогической, производственно-технологической, организационно-управленческой, консультационно-экспертной, проектно-конструкторской и проектно-технологической профессиональной деятельности, а также эксплуатационно-сервисного обслуживания.

Одной из компетенций обучающегося, формируемой в результате освоения данной дисциплины, является способность анализировать свойства супрамолекулярных наноструктурированных полимеров и композитов на их основе. Магистрант должен хорошо знать методы получения полимеров и композитов на их основе, уметь анализировать



характер взаимодействия двух фаз на границе раздела полимер–наполнитель и указать отличия просто наполненного полимера от полимерного композита. Также он должен обладать навыками работы с современной научно-технической литературой, посвященной получению и применению новых композиционных полимерных материалов.

В результате освоения дисциплины обучающийся должен знать: номенклатуру и классификацию полимеров; особенности полимерного состояния вещества; основные методы получения полимеров; аморфные, кристаллические, и надмолекулярные структуры полимеров; особенности фазовых переходов полимеров; основные методы получения полимерных нанокомпозитов и упорядоченность их внутренней структуры; модификацию полимеров различными наносистемами.

Магистрант, освоивший дисциплину, должен уметь: проводить грамотный подбор наномодификатора для получения полимерного нанокомпозита с заданными свойствами; выбрать методы исследования полимерных нанокомпозитов; применять знания теоретических основ модификации и строения полимерных нанокомпозитов для решения задач практического плана.

Студент, освоивший данную дисциплину, должен владеть методиками проведения исследований полимеров и полимерных композитов с помощью современных физико-химических методов, а также навыками работы с современным лабораторным оборудованием.



1. ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРНОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВ

XX век небезосновательно называют веком полимеров. Он ознаменован появлением и быстрым развитием полимерной химии, широким применением ее научных достижений в промышленности. До организации в 1906 году Л. Бекеландом производства синтетического полимера – фенолформальдегидной смолы – были известны лишь природные полимеры.

Благодаря прочности, легкости и химической стойкости изделия из полимеров используются:

- в *машиностроении и строительстве* (в виде сверхпрочных деталей и конструкций);
- *медицине* (материалы для протезирования, шприцы, перчатки и т.д.);
- *текстильной и легкой промышленности* (эластичные полимерные нити и пленки, каучуки и резины, меха, кожи, лаки, клеи);
- *косметологии* (компоненты кремов, шампуней, красок, кондиционеров, туши для ресниц, некоторых типов помад, зубных паст);
- *других областях промышленности* (тара и упаковка, оргстекло и т.д.).

1.1. Основные понятия

Полимеры – это высокомолекулярные соединения (ВМС), в которых макромолекулы построены из большого числа повторяющихся звеньев (атомных группировок), соединенных между собой химическими связями в полимерные цепи.

Высокомолекулярными соединениями называют вещества, имеющие молекулярную массу $10^4 < M < 10^6$.

Вещества, занимающие промежуточное положение между низкомолекулярными ($M < 10^3$) и высокомолекулярными соединениями, называются *олигомерами*.

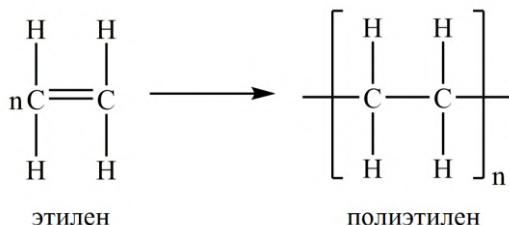
Низкомолекулярные соединения, из которых получают полимеры, называются *мономерами*.

Макромолекулы полимеров (или полимерные цепи) составлены из многократно повторяющихся мономерных остатков, называемых *звеньями* или *мономерными звеньями*. Количество мономерных звеньев в полимерной цепи называется *степенью полимеризации* (n).

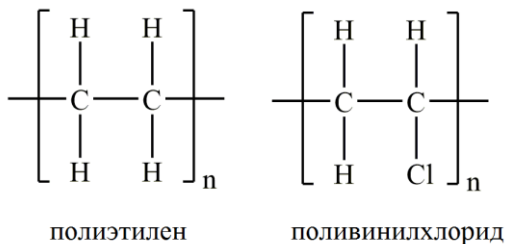


Корни этих слов взяты из греческого языка: *monos* – один, *meros* – часть, *oligos* – малый, *polys* – многочисленный. Название полимера обычно складывается из названия мономера и приставки *поли-*.

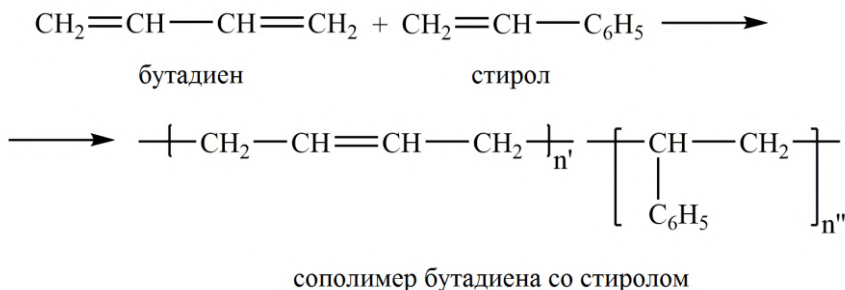
Рассмотрим в качестве примера органический полимер – полиэтилен, образованный при полимеризации этилена, где мономерным звеном является $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$:



Полимеры, макромолекулы которых состоят из одинаковых мономерных звеньев, называются *гомополимерами*:



Полимеры, макромолекулы которых состоят из разных мономерных звеньев, называются *сополимерами*:



Сополимер бутадиена со стиролом идет на изготовление каучуков и эластомеров. Мономерные остатки бутадиена отвечают за эластичность, стирола – за жесткость. Варьирование n' и n'' в сополимере дает возможность получить полимер с требуемыми свойствами: более жесткий или более эластичный.

1.2. Основные отличия высокомолекулярных соединений от низкомолекулярных веществ

Можно отметить ряд основных отличий высокомолекулярных соединений от низкомолекулярных.

1. Полидисперсность или неоднородность полимеров по молекулярной массе. Для низкомолекулярных соединений (НМС) молекулярная масса является весьма характерной константой. Нельзя изменить молекулярную массу НМС, сохранив его физико-химические особенности. Чтобы изменить молекулярную массу НМС, надо или отнять, или прибавить те или иные атомы, но это уже будет совершенно другое соединение.

Изменение же молекулярной массы ВМС протекает без риска изменения его основных характеристик. Полимерные цепочки при синтезе образуются с различным количеством мономерных звеньев (степенью полимеризации). В одном и том же образце полимера макромолекулы имеют разную молекулярную массу – полидисперсность, т.е. неоднородность полимера по молекулярной массе, поэтому полимеры оцениваются величиной *средней молекулярной массы*.

Различают *среднемассовую* и *среднечисловую молекулярную массу*.

Среднечисловая молекулярная масса \overline{M}_n представляет собой отношение суммы молекулярных масс макромолекул к их общему числу:

$$\overline{M}_n = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2 + n_3 M_3 + \dots}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots} = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i}, \quad (1)$$

где n_i – число молекул с молекулярной массой M_i .

Среднемассовая молекулярная масса \overline{M}_w равна сумме произведений массовой доли макромолекул ω_i на их молекулярную массу M_i к их общей массе:

$$\overline{M}_w = \frac{\omega_1 M_1 + \omega_2 M_2 + \omega_3 M_3 + \dots}{\omega_1 + \omega_2 + \omega_3 + \dots} = \frac{\sum_i \omega_i M_i}{\sum_i \omega_i}. \quad (2)$$



Полидисперсность (коэффициент полидисперсности) определяется отношением

$$u = \overline{M}_w / \overline{M}_n, \quad (3)$$

где u – коэффициент полидисперсности.

Чем выше коэффициент полидисперсности, тем выше молекулярно-массовая неоднородность образца полимера. Для полидисперсных полимеров $\overline{M}_w > \overline{M}_n$. Для монодисперсных систем высокий коэффициент полидисперсности может свидетельствовать о разветвленном строении молекул.

Регулировать молекулярно-массовую неоднородность можно условиями процесса синтеза полимеров или путем фракционирования полученного полимера по молекулярной массе.

Фракционирование полимера по молекулярной массе – это деление образца полимера на части-фракции с одинаковой молекулярной массой.

Молекулярно-массовая неоднородность может быть выражена графическим способом в виде определенной *функции распределения* макромолекул по их молекулярным массам.

Для построения кривой молекулярно-массового распределения необходимо полимер разделить на однородные по молекулярной массе части – фракции. Например, методом дробного осаждения, который основан на различной растворимости разных макромолекул. Затем строятся *интегральная* и *дифференциальная* кривые распределения (рис. 1).

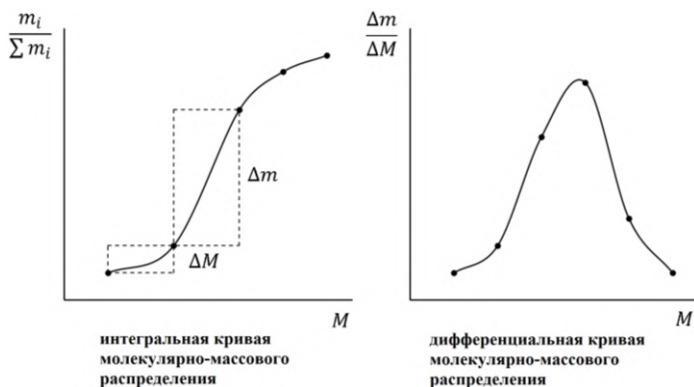


Рис. 1. Интегральная и дифференциальная кривые молекулярно-массового распределения



Для построения *интегральной* кривой распределения на оси абсцисс откладываются значения молекулярной массы, а по оси ординат – массовая доля фракции, т.е. значения отношений массы каждой фракции m_i к общей массе всех выделенных фракций $\sum m_i$.

Для построения *дифференциальной* кривой надо продифференцировать интегральную кривую. Для этого на интегральную кривую наносят точки через определенные интервалы молекулярных масс ΔM и измеряют разности ординат между двумя соседними точками Δm .

Каждое значение разности Δm делят на ΔM и отношение $\frac{\Delta m}{\Delta M}$ откладывают по оси ординат на дифференциальной кривой в зависимости от молекулярной массы.

Основными характеристиками дифференциальной кривой является положение пика и ширина кривой. Чем шире кривая, тем больше молекулярно-массовое распределение.

2. Набухание полимера. Растворение полимера протекает через стадию набухания (рис. 2). Полимерный образец, при внесении его в растворитель, не сразу распадается на макромолекулы, а сначала набухает. Растворитель заполняет пустоты, проникая между макромолекулами, при этом происходит ослабление связей между ними. Полимер увеличивается по объему и массе в несколько раз, представляя собой студнеобразную массу, и только потом макромолекулы переходят в раствор, если между ними нет дополнительных химических связей (сшивок). Набухание, переходящее в растворение, называется *неограниченным набуханием*.

3. Два агрегатных состояния полимера: твердое и жидкое. Полимеры в газообразном состоянии быть не могут и являются нелетучими, так как для этого требуется их деструкция.

4. Способность полимеров к волокно- и пленкообразованию. Полимеры способны к волокно- и пленкообразованию вследствие большой длины цепей и возможности их упорядочения.

Среди особых свойств полимеров, способствующих их широкому промышленному применению, можно выделить:

а) механические свойства:

- эластичность – способность к высоким обратимым деформациям при относительно небольшой нагрузке (каучуки);
- малая хрупкость стеклообразных и кристаллических полимеров (пластмассы, органическое стекло);



– способность макромолекул к ориентации под действием направленного механического поля (используется при изготовлении волокон и пленок);

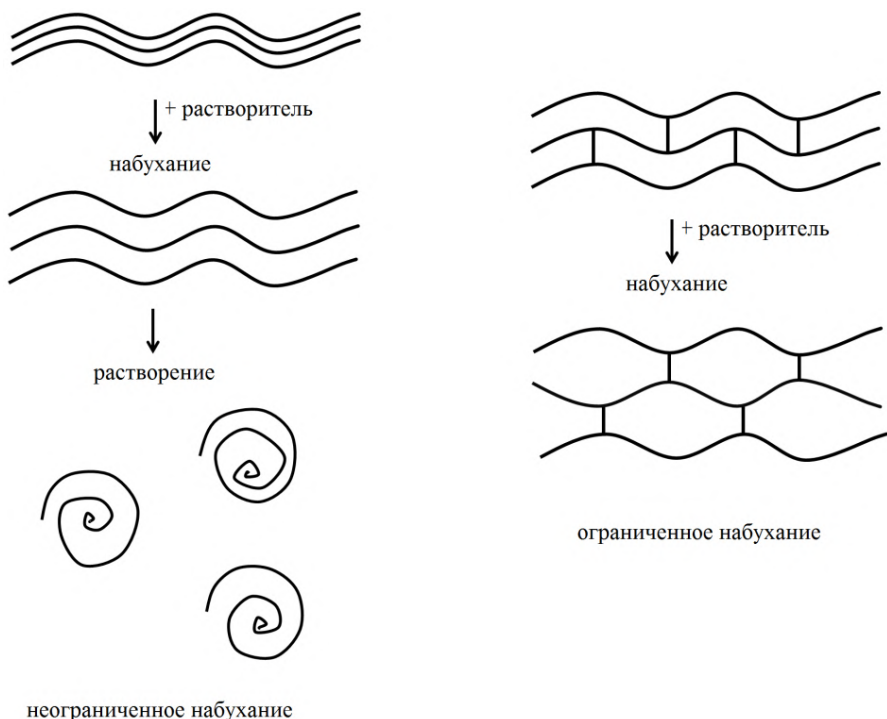


Рис. 2. Неограниченное и ограниченное набухания полимера в растворителе

б) химические свойства заключаются в способности резко изменять свои физико-механические свойства под действием малых количеств реагента (вулканизация каучука, дубление кож и т.п.);

в) особенности растворов:

- высокая вязкость раствора при малой концентрации полимера;
- растворение полимера происходит через стадию набухания.

Особые свойства полимеров объясняются не только большой молекулярной массой, но и тем, что их макромолекулы имеют цепное строение и обладают гибкостью.



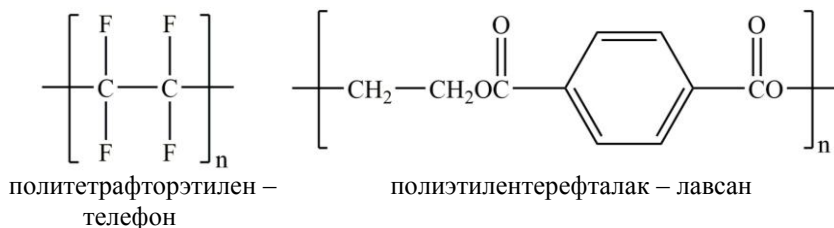
2. НОМЕНКЛАТУРА И КЛАССИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

2.1. Тривиальная, рациональная и систематическая номенклатуры полимеров

Номенклатура – это принципы и правила образования названий полимеров, которые должны выполнять две основные задачи : позволять воспроизвести химическое строение полимера и сделать наиболее распространенные из них легко узнаваемыми. Одна номенклатура не может выполнить эти задачи, поэтому используют несколько номенклатур, и такое положение, по-видимому, сохранится и в будущем.

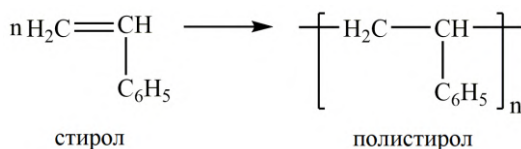
Существует три вида номенклатур полимеров: *тривиальная*, *радикальная* и *систематическая*.

Тривиальная номенклатура, включающая торговые названия полимеров, делает их легко узнаваемыми. В качестве примера можно привести политетрафторэтилен, широко известный под названием «тефлон», или полиэтилентерефталат – лавсан (лаборатория высокомолекулярных соединений Академии наук):

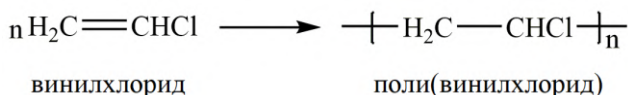


Обычно такие названия полимеров не содержат информации об их химическом строении, но это не так важно, потому что за этими названиями стоят хорошо известные потребителю промышленные полимеры.

Рациональная номенклатура – наиболее распространенная. Перед названием мономерного звена полимера ставится приставка *поли-*: полиэтилен, полистирол:



Если название мономерного звена включает несколько слов, то оно берется в скобки:



Систематическая номенклатура, рекомендованная ИЮПАК (IUPAC – International Union and Applied Chemistry, международный союз теоретической и прикладной химии), основана на описании строения составного повторяющегося звена (СПЗ) полимерной цепи.

СПЗ представляет собой наименьшую группу атомов. В большинстве случаев СПЗ совпадает с мономерным звеном, иногда совпадений нет, как, например, с полиэтиленом. Полиэтилен в соответствии с систематической номенклатурой называется полиметиленом, а СПЗ является $-\text{CH}_2-$.

В табл. 1 приведены названия некоторых полимеров по рациональной и систематической номенклатуре.

Таблица 1. Названия некоторых полимеров по рациональной и систематической номенклатуре

Формула строения повторяющегося звена	Название номенклатуры	
	рациональная	систематическая
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	Полиэтилен	Полиметилен
$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$	Полипропилен	Полипропилен
$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$	Полистирол / поливинилбензол	Поли(1-фенилэтилен)
$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-$	Поливиниловый спирт	Поли(1-гидрокси- этилен)

2.2. Классификация полимеров

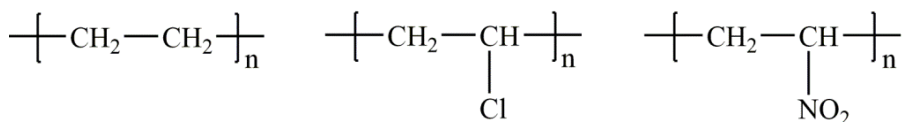
Полимеры классифицируются по нескольким признакам:

- по химическому составу;
- происхождению;
- строению основной цепи;
- форме макромолекул;
- расположению элементарных звеньев в макромолекуле;
- отношению к нагреванию.

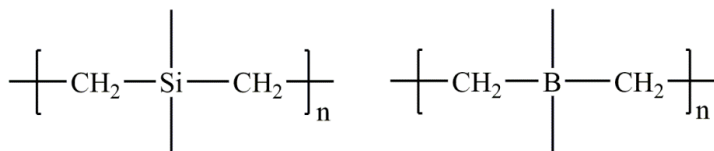


По химическому составу полимеры делятся на *органические*, *элементоорганические* и *неорганические*.

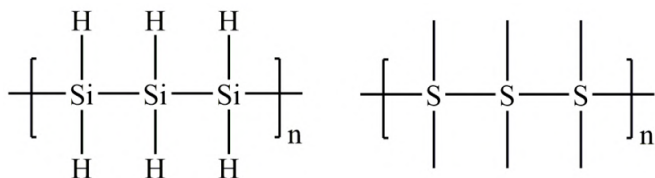
Органические полимеры – высокомолекулярные соединения, содержащие кроме атомов углерода, атомы водорода, кислорода, азота, серы, галогенов:



Элементоорганические полимеры – высокомолекулярные соединения, имеющие в своем составе атомы кремния, алюминия, брома, фосфора, мышьяка, не входящие в состав органических соединений:



Неорганические полимеры – полимеры, не содержащие атомы углерода:



полисиланы

серополимеры

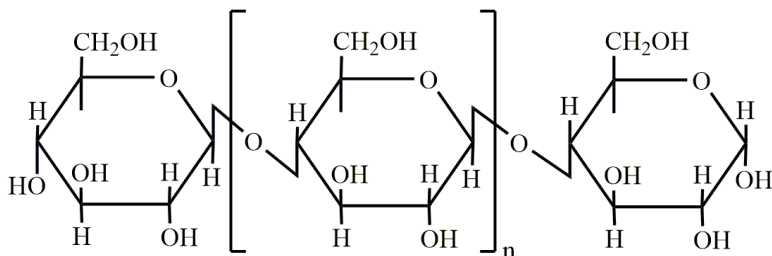
В зависимости от происхождения полимеры бывают *природными* (неорганическими и органическими) и *синтетическими*.

Природные органические полимеры бывают растительного и животного происхождения. Наиболее важные из них *белки*, *нуклеиновые кислоты* (ДНК, РНК), *полисахариды* (крахмал, целлюлоза и ее производные), являющиеся основой животно-растительного многообразия на Земле.



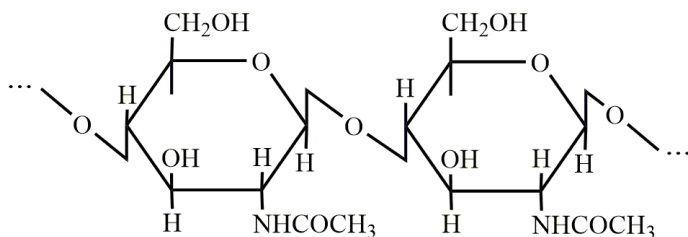
Полисахариды – макромолекулы, образованные из низкомолекулярных соединений общей формулы $C_nH_{2n}O_n$, называемые углеводами (сахарами).

Целлюлоза – полисахарид, макромолекулы которого построены линейно из остатков глюкозы $C_6H_7O_2(OH)_3$. Содержится в коре и древесине деревьев (40–60 %), в хлопке (более 90 %):



целлюлоза

Хитин – структурообразующий азотсодержащий полисахарид, из которого состоит твердый наружный покров насекомых и членистоногих:



хитин

Крахмал имеет химический состав, аналогичный целлюлозе: с сильно разветвленной макромолекулой полисахарида, мономерным звеном которой является α -глюкоза.

Природные органические полимеры бывают:

– *растительного происхождения*: каучук, полисахариды, в том числе крахмал, целлюлоза и ее производные; древесина (≈ 98 %); картофель (≈ 87 %); рис (≈ 83 %) и т.д.

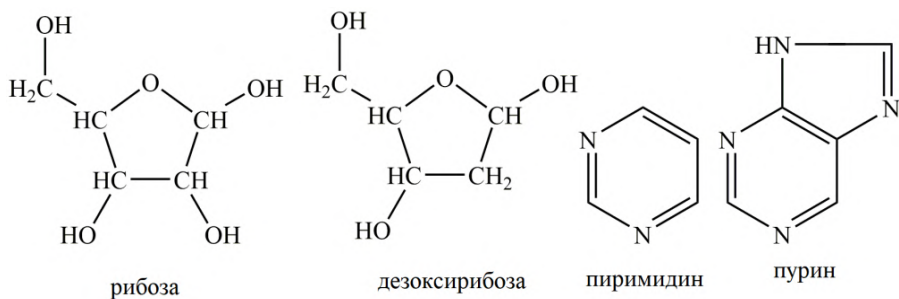
– *животного происхождения*: белки, кожа (≈ 98 %); шерсть (≈ 88 %); мышцы (≈ 70 – 80 %); мозг (≈ 50 %) и т.д.



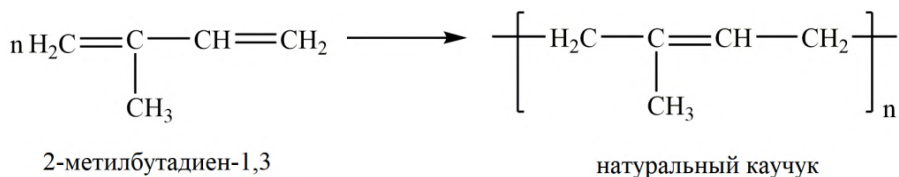
Белок – строительный материал живых организмов. Белки построены из 20 типов аминокислот. Наши мышцы, волосы, кожа состоят из волокнистых белков. Белок крови, входящий в состав гемоглобина, способствует усвоению кислорода воздуха, другой белок – инсулин – ответственен за расщепление сахара в организме, и, следовательно, за обеспечение его энергией. Средняя молекулярная масса белков – от 12 тыс.

Нуклеиновые кислоты – биополимеры (полинуклеотиды), образованные остатками нуклеотидов – звеньев макромолекул нуклеиновых кислот: сахара, фосфорной кислоты H_3PO_4 , пуриновых и пиримидиновых оснований.

Есть лишь два вида нуклеиновых кислот – *рибонуклеиновая* (РНК) и *дезоксирибонуклеиновая* (ДНК), каждая из которых построена на основе одного из двух типов сахара – рибозы или дезоксирибозы, соответственно. Нуклеиновые кислоты ДНК и РНК присутствуют в ядрах клеток всех живых организмов и выполняют функцию по хранению всей информации об отдельном живом организме, определяющей его рост и развитие, и передачу наследственной информации следующему поколению:



Натуральный каучук – природный полимер, получаемый из натурального латекса – сока некоторых тропических растений, продукт полимеризации 2-метилбутадиена-1,3 (изопрена):



Природные неорганические полимеры входят в состав минералов земной коры. Кристаллы типа алмаза или кварца (оксид кремния) являются типичными трехмерными полимерными телами. Наряду с этим для углерода и кремния известны двумерные и цепные полимеры. Одна из модификаций Al_2O_3 образует полимерное тело с регулярной трехмерной структурой – корунд. Цемент, известь, глина при соответствующей обработке также могут образовывать трехмерные полимерные тела.

Синтетические полимеры получают в результате реакций синтеза мономеров в полимеры: полиэтилен, полистирол, фторопласты, нейлон, лавсан и др. Первым синтетическим полимером является фенолформальдегидная смола.

По строению основной цепи полимеры делятся на *карбоцепные* и *гетероцепные*.

Карбоцепные полимеры – полимеры, основные цепи которых построены только из атомов углерода (карбония). В них действует прочная химическая C–C связь. В состав боковых групп могут входить другие атомы: H, N, O, S, Cl, F (табл. 2).

Таблица 2. Некоторые карбоцепные полимеры

I. Насыщенные углеводороды	
1	2
1. Полиэтилен	$\left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]_n$
2. Полипропилен	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$
3. Полистирол (поливинилбензол)	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$



1	2
II. Ненасыщенные углеводороды	
1. Полибутадиен	$\left[\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right]_n$
2. Полиизопрен	$\left[\text{CH}_2 - \text{CH} = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{CH}_2 \right]_n$
III. Галогенпроизводные	
1. Поливинилхлорид	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right]_n$
2. Политетрафторэтилен (фторопласт)	$\left[\underset{\text{F}}{\overset{\text{F}}{\text{C}}} - \underset{\text{F}}{\overset{\text{F}}{\text{C}}} \right]_n$
IV. Нитро- и аминопроизводные	
1. Поливиниламин	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{NH}_2}{\text{CH}} \right]_n$
2. Полинитроэтилен	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{NO}_2}{\text{CH}} \right]_n$



1	2
V. Полимерные кислоты и их производные	
1. Полиакриловая кислота	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\text{CH}} \right]_n$
2. Полиметакриловая кислота	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right]_n$
3. Полиакриламид	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{NH}_2}{\overset{\text{C}=\text{O}}{\text{CH}}} \right]_n$
4. Полиметилметакрилат (оргстекло)	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{OCH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right]_n$
5. Полиакрилонитрил	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CN}}{\text{CH}} \right]_n$



Гетероцепные полимеры – полимеры, в основные цепи которых, кроме атомов углерода, входят другие – гетероатомы N, O, S.

В зависимости от групп, содержащих гетероатомы, гетероцепные полимеры делятся на несколько классов, приведенных в табл. 3.

Таблица 3. Некоторые группы гетероцепных полимеров

I. Полиамиды (капрон, нейлон)	
$\left[\begin{array}{c} \text{---} \text{N} \text{---} \text{C} \text{---} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{O} \end{array} \right]_n$	
II. Полиуретаны (полиэфирамиды)	
$\left[\text{---} \text{NH} \text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \text{---} \right]_n$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{O}$	
III. Простые полиэфиры	
$\left[\begin{array}{c} \\ \text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \text{---} \\ \end{array} \right]_n$	$\left[\text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{O} \text{---} \right]_n$ полиоксиэтилен $\left[\text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{O} \text{---} \right]_n$ полиформальдегид
IV. Сложные полиэфиры	
$\left[\begin{array}{c} \text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \text{---} \\ \\ \text{O} \end{array} \right]_n$	$\left[\text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{OC} \begin{array}{c} \text{O} \\ \end{array} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \end{array} \text{O} \text{---} \right]_n$ <p style="text-align: center;">полиэтилентерефталат – «лавсан»</p>
V. Полисульфиды (тиоколы-герметики)	
$\text{---} \text{C} \text{---} \text{S} \text{---} \text{S} \text{---} \text{C} \text{---}$	



По форме макромолекулы полимеры делятся на три основные группы:

- 1) *линейные*;
- 2) *разветвленные*;
- 3) *сетчатые – пространственные, или сшитые* (рис. 3).

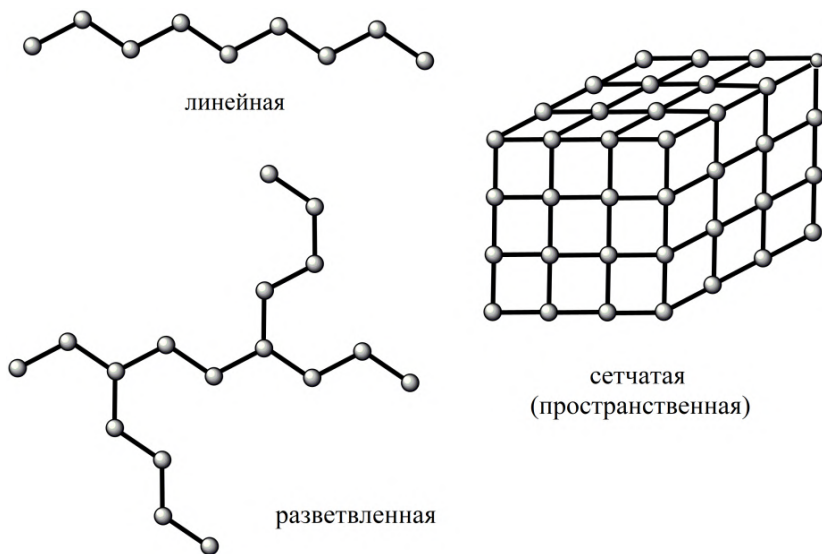


Рис. 3. Формы макромолекул полимеров

Линейные макромолекулы представляют собой длинные цепи – от предельно вытянутой формы до предельно свернутой. Они не имеют боковых ответвлений от основной цепи, но могут иметь боковые группы. Линейные полимеры дают плотную упаковку.

Разветвленные полимеры имеют ответвления от основной цепи. Чем больше разветвленность макромолекулы, тем менее плотную упаковку (структуру) эти макромолекулы могут создать, и тем эластичнее полимер.

Полиэтилен в зависимости от степени разветвленности бывает низкой плотности (разветвленный, эластичный) и высокой (неразветвленный, жесткий – кристаллический). Если на 1000 атомов углерода приходится 20–40 ответвлений – это низкая плотность; 5–15 ответвлений – высокая плотность).

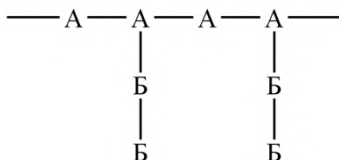


Сетчатые (пространственные, сшитые) полимеры построены из макромолекул, соединенных друг с другом поперечными химическими связями. Сетчатые полимеры практически не плавятся и не растворяются и лишь частично могут набухать.

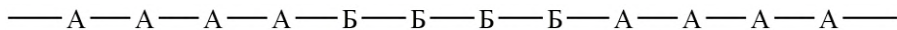
В случае сшитых (пространственных) полимеров понятие «молекула» утрачивает смысл. Для этих полимеров рассматривают среднюю молекулярную массу отрезка между химическими связями, соединяющими отдельные макромолекулы. В принципе весь образец сшитого полимера можно представить как одну гигантскую молекулу. Например, вулканизация резин – это сшивка макромолекул каучука серными мостиками.

В зависимости от состава и расположения элементарных звеньев в макромолекуле полимеры делятся на *гомополимеры* –А–А–А–А– и *сополимеры* –А–Б–А–Б–. *Сополимеры*, в свою очередь, делятся на *привитые сополимеры* и *блоксополимеры*.

Привитые сополимеры – сополимеры, у которых к основной цепи прививают мономерные звенья другого состава:



Блоксополимеры – сополимеры, у которых звенья каждого типа образуют достаточно длинные чередующиеся блоки:



По отношению к нагреванию полимеры делятся на *термопластичные* и *термореактивные*.

Полимеры, свойства и строение которых после нагревания и последующего охлаждения не меняются, называются **термопластичными**.

Полимеры, которые при нагревании образуют пространственные сетки, необратимо теряя способность плавиться и растворяться называются **термореактивными**.



3. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

3.1. Типы мономеров

Мономеры – низкомолекулярные вещества, молекулы которых способны вступать в реакцию (полимеризацию или поликонденсацию) друг с другом или с молекулами других веществ с образованием полимера. Другими словами, мономеры – исходный продукт для синтеза (получения) полимеров природного или синтетического происхождения.

В качестве мономеров используют 3 типа веществ:

1) Ненасыщенные углеводороды:

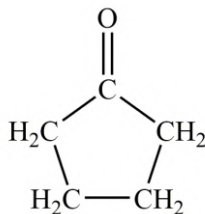
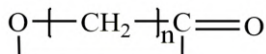
а) с двойной связью: $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ – этилен, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$ – винилхлорид;

б) с диеновой группировкой (две двойные связи): $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ – бутadiен;

в) с тройной связью: $\text{CH}\equiv\text{CH}$ – ацетилен;

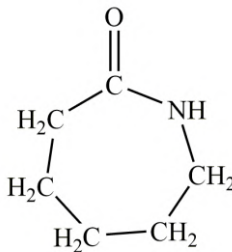
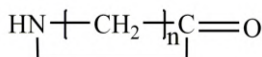
2) Циклические соединения, имеющие в цикле кроме атомов углерода другие гетероатомы. Например, N, O и другие:

а) лактонная группа (пример – цикlopентанон):



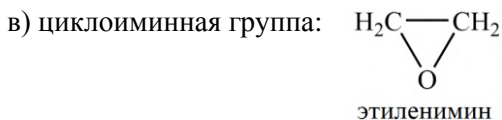
циклопентанон

б) лактамная группа (пример, капролактam (капрон):



капролактam





3) Полифункциональные соединения – это соединения, содержащие в своем составе не менее двух функциональных групп: $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ и др.:

$\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ – двухосновной спирт;

$\text{HOOC}-\text{R}-\text{COOH}$ – дикарбоновые кислоты;

$\text{H}_2\text{N}-\text{R}^*-\text{NH}_2$ – диамины (обладают основными свойствами).

3.2. Методы полимеризации

Полимеризация – процесс соединения друг с другом большого количества молекул мономера за счет:

- раскрытия кратных связей;
- раскрытия неустойчивых циклов;
- переноса какого-либо подвижного атома от одной молекулы мономера к другой.

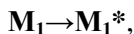
При полимеризации не происходит образования и выделения побочных продуктов.

Различают *цепную* и *ступенчатую* полимеризации.

3.2.1. Цепная полимеризация

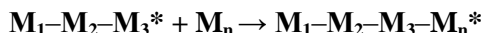
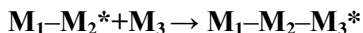
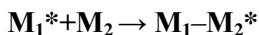
Цепная полимеризация характерна для мономеров с кратными связями и неустойчивых циклов. Процесс цепной полимеризации состоит из 3 составных стадий:

1) Возбуждение молекул мономера:

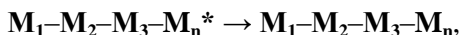


где M_1 – молекула мономера; M_1^* – возбужденная молекула мономера или активный центр.

2) Рост цепи полимера:



3) Обрыв цепи полимера:

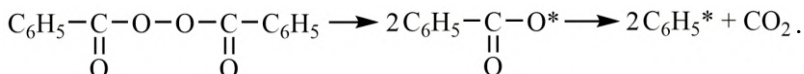


где M_n – макромолекула.

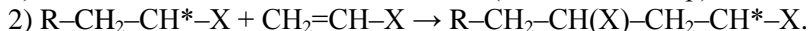
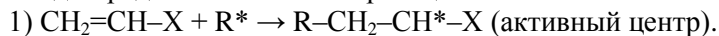
Процесс возбуждения мономера, то есть превращения его в активный центр может происходить при изменении температуры, под влиянием квантов света, ионизирующего излучения, а также с применением инициаторов. Такой процесс называется **радикальной полимеризацией**, а в присутствии катализаторов – **ионной полимеризацией**.

Радикальная полимеризация заключается в возбуждении или иницировании молекул мономера.

Инициатор – низкомолекулярное соединение, легко распадающееся на свободные радикалы. К ним относятся перекисные соединения (перекись водорода H_2O_2 , перекись бензоила):



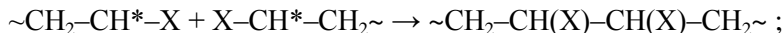
Стадии радикальной полимеризации:



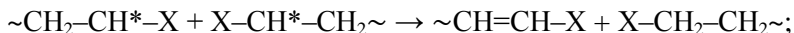
Образование линейных макромолекул может протекать по двум направлениям: «голова к хвосту»; «голова к голове».

3) Обрыв цепи. После него образуется окончательно сформировавшаяся макромолекула. Причины обрыва:

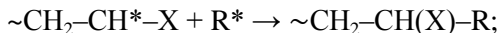
– *рекомбинация растущих радикалов* – т.е. соударение двух растущих радикалов, приводящее к образованию одной нейтральной макромолекулы:



– *диспропорционирование*, при котором образуются две нейтральные макромолекулы, у одной из которых на конце образуется двойная связь:



– *соударение растущей цепи с радикалом инициатора*:



– соударение растущей цепи со стенками реактора: цепь теряет активность, и образуется макромолекула.

Кинетика процесса радикальной полимеризации описывается S-образной кривой (рис. 4).

Конверсия – степень превращения мономеров в полимер (в процентах).

I участок – ингибирования (замедления), где концентрация свободных радикалов мала, и они не могут начать цепной процесс полимеризации;

II участок – ускорения полимеризации, где начинается основной процесс полимеризации, причём скорость растёт;

III участок – стационарного состояния, где происходит полимеризация основного количества мономера при постоянной скорости;

IV участок – замедления реакции, где скорость реакции уменьшается в связи с убылью свободного мономера;

V участок – прекращения основной реакции, где исчерпано все количество мономера.

Факторы, влияющие на радикальную полимеризацию:

– **температура:** чем выше температура, тем меньше молекулярная масса;

– **давление:** увеличение давления приводит к увеличению скорости и молекулярной массы;

– **количество инициаторов:** чем больше концентрация инициатора, тем меньше молекулярная масса, так как чрезмерно большое количество приводит к быстрому обрыву цепи;

– **чистота исходных продуктов:** примеси обрывают растущие цепи и ухудшают свойства полимеров.

Вывод: при радикальной полимеризации скорость стадии роста цепи очень большая, и трудно регулировать процесс образования макроцепей.

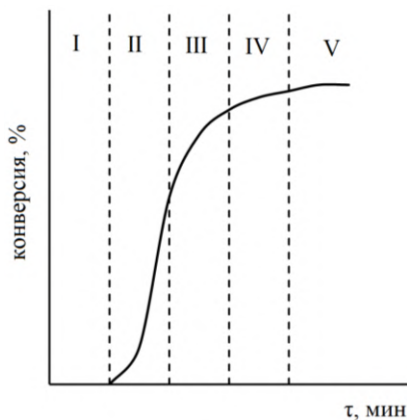


Рис. 4. Кинетика процесса радикальной полимеризации



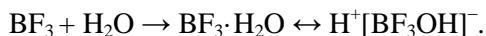
Стереорегулярные полимеры можно получить, используя метод ионной полимеризации.

Ионная полимеризация протекает через те же стадии, что и радикальная. Молекулы мономера активируются с помощью катализаторов. Катализаторы ионной полимеризации, реагируя с молекулой мономера, переводят ее в состояние иона. Цепь растет, а катализатор в конечном итоге восстанавливает свою структуру.

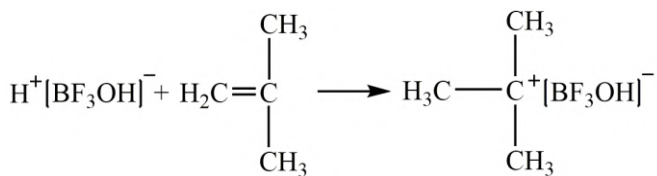
В зависимости от знака заряда растущей цепи, различают **анионную** и **катионную полимеризацию**.

Катионная полимеризация протекает под действием протон-донорных катализаторов. Донорами протона являются сильные протонные (H_2SO_4) или апротонные кислоты (кислоты Льюиса) – галогениды металлов SnCl_4 , TiCl_4 , AlCl_3 . Последние образуют протонные кислоты в присутствии сокатализаторов (H_2O , HCl) и, таким образом, становятся также донорами протона.

На **1 стадии (стадия активации)** образуются соединения катализатора и сокатализатора, обладающие свойствами сильной кислоты:



На стадии активирования протон из комплексного соединения переходит к молекулам мономера, и образуется ионная пара, состоящая из карбкатиона и противоаниона:

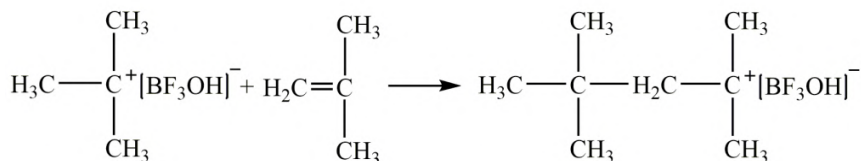


где $\text{CH}_3-\text{C}^+(\text{CH}_3)_2$ – карбкатион; $[\text{BF}_3\text{OH}]^-$ – противоанион; а все вместе – ионная пара.

2 стадия – рост цепи полимера

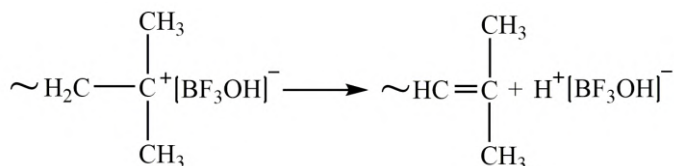
Карбкатион реагирует со следующей молекулой мономера, и начинается рост цепи. На конце растущей цепи всегда находится карбкатион с противоанионом. Здесь обеспечивается регулярное строение, так как реакция идет по механизму «голова к хвосту» – другого быть не может:





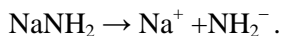
3 стадия – обрыв цепи

При обрыве цепи образуется нейтральная макромолекула с двойной связью на конце и восстанавливается исходный комплекс катализатор-сокатализатор:

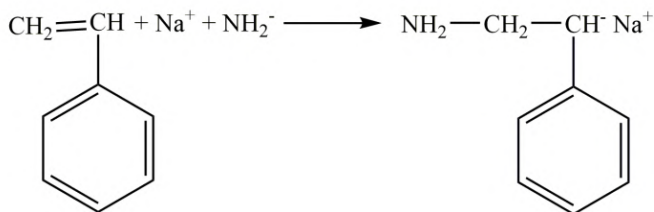


где $\text{H}^+[\text{BF}_3\text{OH}]^-$ – комплекс-катализатор.

Анионная полимеризация применяется для таких мономеров, как стирол, акрилонитрил, метилметакрилат, и протекает в жидком аммиаке при участии амида натрия (NaNH_2):

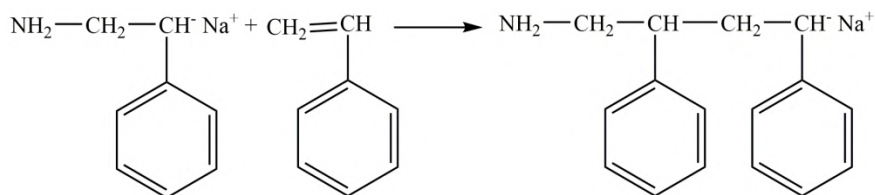


1 стадия – возбуждение молекул мономера

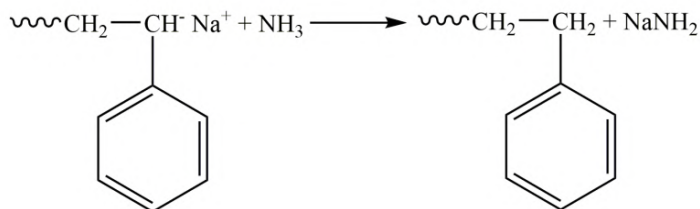


где $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)^-$ – карбанион, Na^+ – противокатион; $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)^- \text{Na}^+$ – ионная пара.

2 стадия – рост цепи

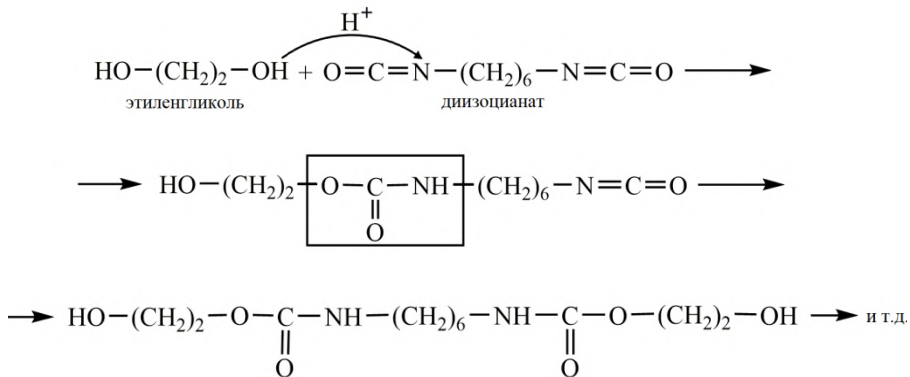


3 стадия – обрыв цепи: это происходит в результате передачи цепи через растворитель – аммиак:



3.2.2. Ступенчатая полимеризация

Ступенчатая (миграционная) полимеризация осуществляется в результате присоединения мономеров друг к другу, сопровождающегося переходом (миграцией) какого-либо подвижного атома (например, водорода) от мономера к растущей цепи. К примеру, получение полиуретана при взаимодействии двухатомного спирта и диизоцианата:



Реакция протекает ступенчато до полного исчерпания мономеров. Растущая цепь после каждого акта присоединения является вполне устойчивым веществом. Молекулярная масса нарастает постепенно.

Ступенчатой полимеризацией получают важные полимеры, такие как поликапролактam (капрон) и полиформальдегид.



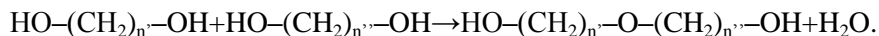
3.3. Поликонденсация

Поликонденсация – процесс соединения нескольких *функциональных молекул мономера* одинакового или разного строения, сопровождающийся выделением простейших низкомолекулярных веществ (воды, спирта, аммиака, хлористого водорода). Исходные мономеры должны содержать не менее двух функциональных групп ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$ и др.).

Функциональность мономера – число активных групп, способных участвовать в процессе поликонденсации. Функциональность оказывает большое влияние на строение и свойства получаемых полимеров. При поликонденсации бифункциональных соединений получают линейные полимеры, а из три- и тетрафункциональных соединений – полимеры пространственного строения.

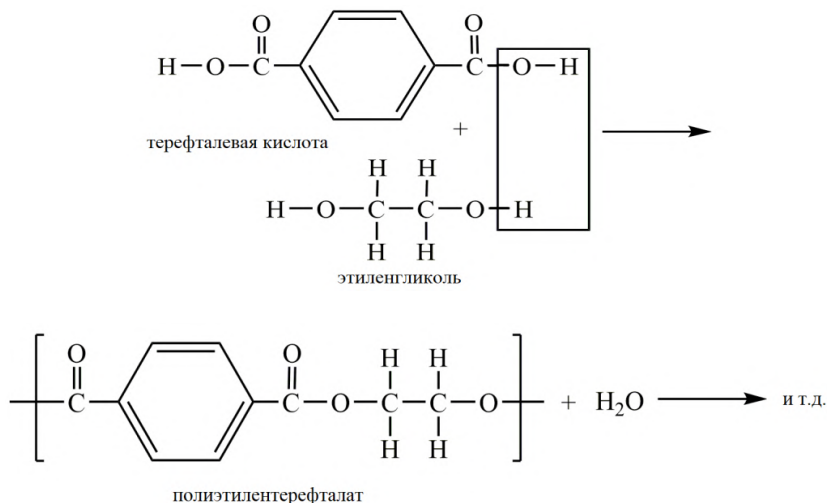
3.3.1. Образование линейных полимеров реакцией поликонденсации

I. Образование простых полиэфиров из двухатомных спиртов:



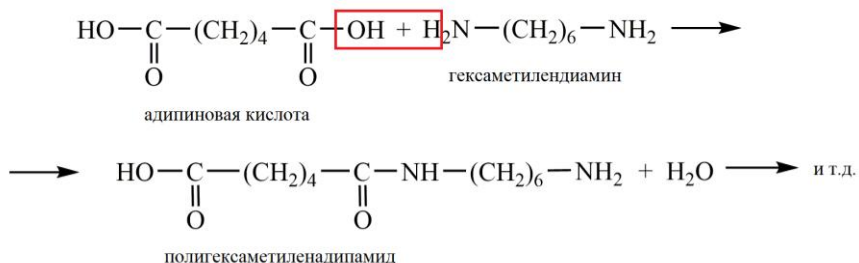
II. Образование сложных полиэфиров из двухатомных спиртов и дикарбоновых кислот

Образование лавсана из терефталевой кислоты и этиленгликоля:



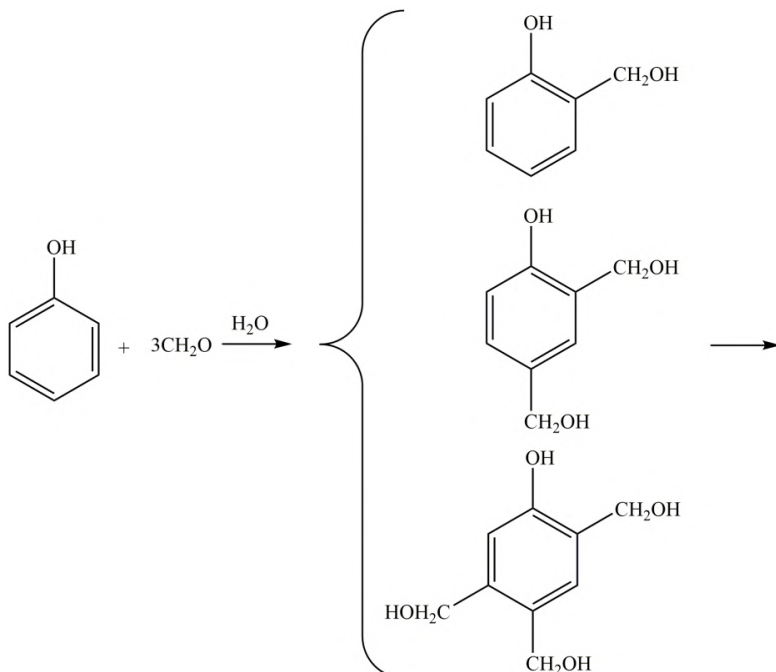
III. Образование полиамидов из дикарбоновых кислот и диаминов

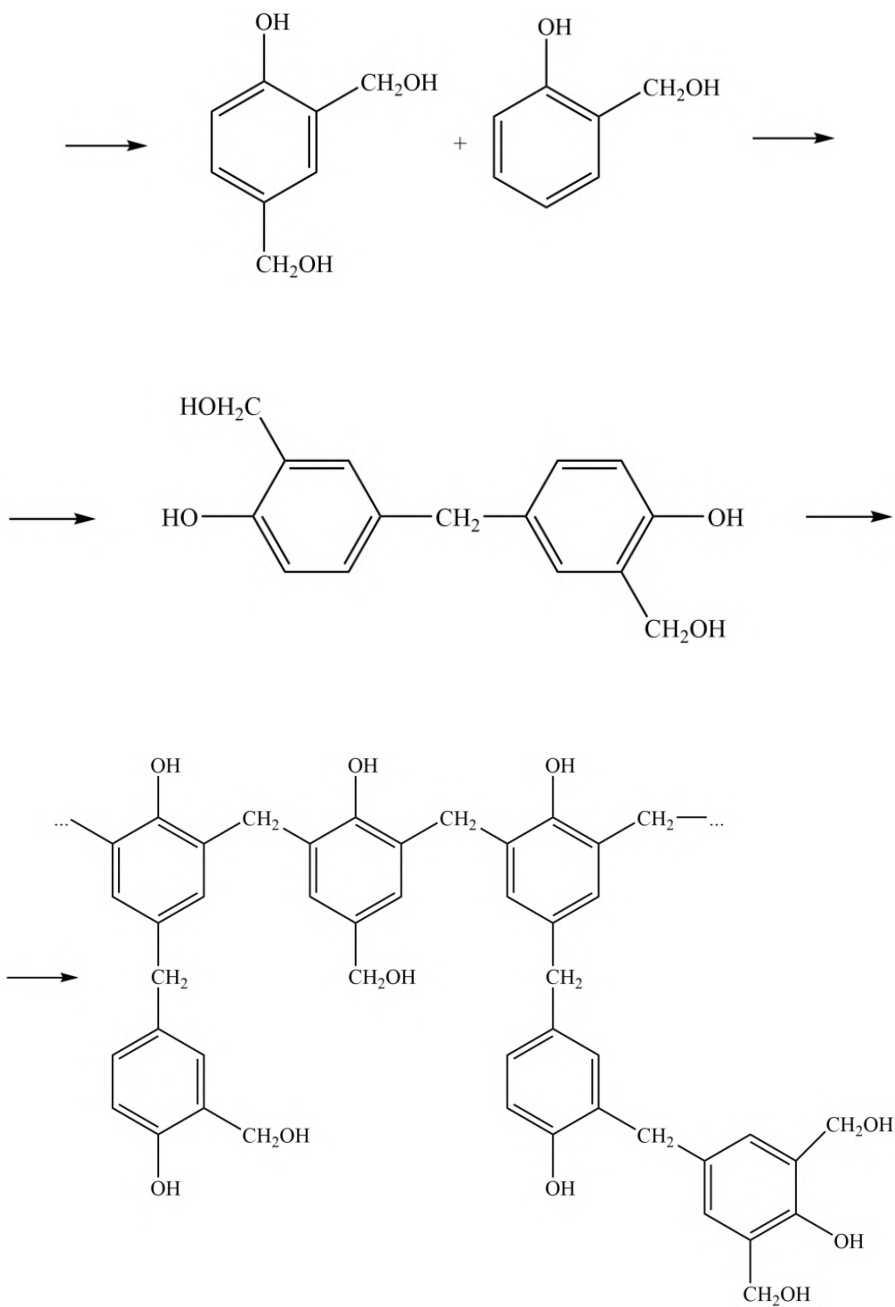
Получение нейлона (анида) из адипиновой кислоты и гексаметилендиамина:



3.3.2. Образование сшитых полимеров реакцией поликонденсации

Образование сшитых полимеров на примере образования фенолформальдегидных смол: берутся фенол и избыток формальдегида, в результате чего образуются фенолоспирты:





3.4. Технические способы синтеза полимеров

Цепной механизм:

- *газофазная полимеризация;*
- *полимеризация в массе или в блоке;*
- *полимеризация в растворе:*

- а) *лаковый способ;*
- б) *эмульсионная полимеризация;*
- в) *суспензионная полимеризация.*

Газофазная полимеризация. Цепная полимеризация в газовой фазе осуществляется при высоких температурах и давлениях. Инициаторами служат кислород или пероксиды; механизм – свободнорадикальный.

Полимеризация в массе (блочная полимеризация) – это полимеризация жидкого мономера без растворителя. Образующийся полимер растворим в мономере, получается монолитная, твердая масса полимера или блок, имеющий форму сосуда, в котором проходила реакция (ампула, колба, плоскопараллельные пластины).

Этим способом получают полимеры без последующей переработки в изделия, например, оргстекло. Полимер получается неоднородным по молекулярной массе. Механизм – радикальный, инициаторы – перекисные соединения.

Полимеризация в растворе

Лаковый способ

Если мономер и образующийся полимер растворимы в растворителе, такой способ называют *лаковым*. Этим способом получают лаки и клеи. Обычно растворители – органические. Механизм – анионный. Растворитель участвует в реакции передачи цепи.

Эмульсионная полимеризация

Эмульсионная полимеризация заключается в приготовлении эмульсии мономера в воде.

Эмульсия – это дисперсная система, которая состоит минимум из двух несмешивающихся жидкостей, одна из которых диспергирована в объеме другой.

Эмульсии бывают прямые (масло в воде) и обратные (вода в масле). Для получения эмульсии мономер дробят на капли. Они не растворяются друг в друге. Для диспергирования и стабилизации в систему вводят эмульгаторы – поверхностно-активные вещества



(ПАВ), например, лаурилсульфат натрия (рис. 5). Молекулы ПАВ обладают амфифильностью, т.е. состоят из двух частей: полярной – гидрофильной ($-\text{COOH}$, $-\text{COONa}$, $-\text{OH}$) и неполярной – гидрофобной ($-\text{C}_{17}\text{H}_{33}$, $-\text{C}_3\text{H}_7$, $-\text{C}_4\text{H}_9$).

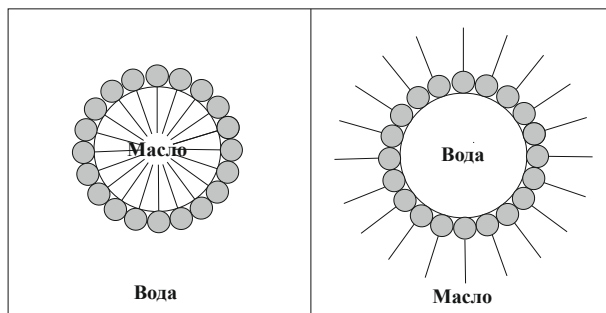


Рис. 5. Стабилизация прямых и обратных эмульсий поверхностно-активными веществами

Молекулы ПАВ принято изображать символом $\text{---}\bigcirc$, где кружок обозначает полярную группу, а черточка – неполярный радикал. Такие эмульгаторы стабилизируют эмульсию – не дают капелькам мономера сливаться друг с другом. В систему вводят водорастворимые инициаторы – перекись водорода или другие.

Полимеризация начинается с поверхности капель эмульсии и распространяется внутрь. Механизм – свободнорадикальный. Обрыв цепи протекает в основном при столкновении растущих макрорадикалов с вновь возникшими радикалами молекул мономера. Молекулярная масса однородна. Так получают латексы полистирола, поливинилхлорида и их сополимеров для дальнейшего перевода их в каучуки и резины.

Суспензионная (бисерная) полимеризация. В случае суспензионной полимеризации готовят эмульсию с размером капель мономера до 5 мм в диаметре. Инициатор – пероксид, растворимый в мономере. Стабилизаторы капель – растворимые в воде полимеры (например, поливиниловый спирт). При нагревании системы образуется полимер в виде гранул «бисера», который при затвердевании падает на дно реактора. Полимер получается однородным по молекулярной массе, так как создались равновесные температурные условия при перемешивании. В дальнейшем гранулы идут на переработку в изделия: пленку, пластину, трубы и т.д.



4. СТРУКТУРА ПОЛИМЕРОВ

4.1. Гибкость цепи полимера

Важнейшим свойством макромолекул является гибкость. *Гибкость макромолекул* – это способность полимерных цепей изменять свою конфигурацию, или конформацию, т.е. свою форму. Она реализуется за счет возможности вращения вокруг связей, образующих основную цепь макромолекул. Однако такое вращение чаще всего не является свободным и тормозится взаимодействием боковых заместителей, связанных с атомами, которые осуществляют вращение.

Природа гибкости макромолекул. За счет чего же реализуется гибкость макромолекул? Чтобы ответить на этот вопрос, удобнее рассмотреть цепь, построенную из чередующихся атомов углерода, соединенных простыми σ -связями. Эти связи осуществляются парами sp^3 -гибридных электронов. Энергия простой σ -связи определяется только интенсивностью перекрывания электронных облаков, а сама σ -связь допускает возможность свободного вращения соединяемых

атомов вокруг оси связи, так как при этом интенсивность перекрывания электронных облаков (и, следовательно, энергия связи) не изменяются.

На рис. 6 показано изменение формы макромолекулы карбоцепного полимера при вращении вокруг связи между (i) и (i+1) атомами углерода.

Как видно из этого рисунка, поворот вокруг связи, соединяющей (i) и (i+1) атомы цепи, приведет к значительному изменению взаимного расположения различных участков макромолекулы, и чем больше угол поворота ϕ , тем значительнее изменяется форма макромолекулы. Потенциальная энергия молекулы полимера при повороте одной ее части относительно другой вследствие внутримолекулярного взаимодействия ближнего и дальнего порядка изменяется.

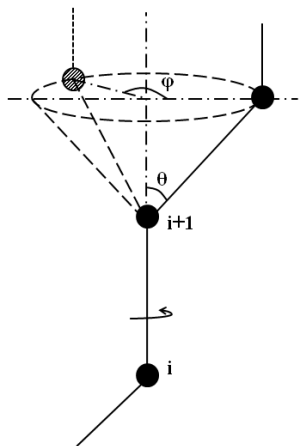


Рис. 6. Изменение формы макромолекулы полимера при вращении вокруг связи между (i) и (i+1) атомами углерода



Термодинамическая гибкость дает представление о способности полимерной цепи к конформационным превращениям и возможности таких превращений. Но чтобы эта возможность реализовалась на самом деле, требуется энергия не ΔE , а E_0 (рис. 7). Эта энергия есть не что иное, как потенциальный барьер внутреннего вращения. Он определяет скорость конформационных превращений, которая зависит от соотношения величины E_0 и энергии внешнего воздействия (тепловое движение, механическое или другое силовое воздействие). Чем больше E_0 , тем медленнее осуществляются повороты звеньев, тем меньше проявляется гибкость макромолекулы.

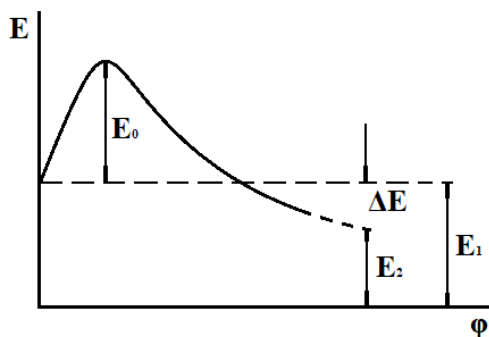


Рис. 7. Изменение потенциальной энергии полимерной цепи (E) в зависимости от угла поворота звена (ϕ)

Сегмент – это статистический элемент или отрезок полимерной цепи, положение которого в пространстве не зависит от положения соседних звеньев. Величина сегмента, определяемая гибкостью полимерной цепи (природой атомов и групп этой цепи и характером их взаимодействия), является мерой способности макромолекулы сворачиваться, т.е. мерой ее гибкости. Для предельно гибкой цепи сегмент равнозначен элементарному звену макромолекулы. Чем больше величина сегмента, тем жестче молекула.

Когда говорят о структуре полимеров, различают понятия *конфигурации* и *конформации* макромолекул.

Гибкие макромолекулы могут принимать различные формы (от предельно свернутой до предельно вытянутой), переходящие друг в друга без разрыва химических связей (рис. 8). Эти формы макромолекул называются **конформациями**.



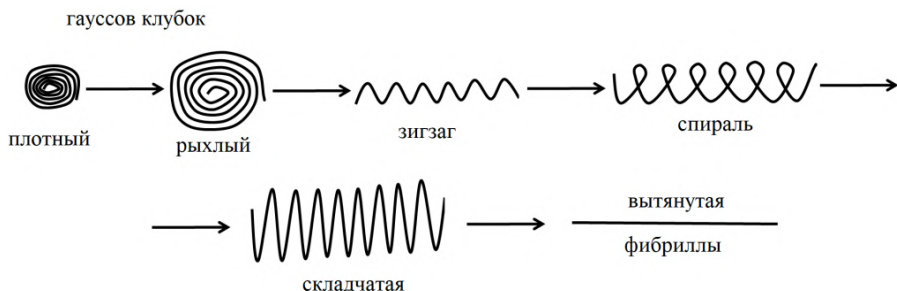


Рис. 8. Конформации макромолекул

Конформация определяется способностью атомов и групп полимерной цепи вращаться вокруг одинарных связей. Изменение конформации может быть вызвано тепловым движением или внешними воздействиями на макромолекулу. В результате конформационных переходов гибкая линейная макромолекула принимает обычно наиболее вероятную форму так называемого *статистического клубка*.

Статистический клубок – это неупорядоченное и очень рыхлое образование; цепь располагается в клубке более или менее случайным образом.

Вторая характерная конформация макромолекулы – **статистическая глобула**. Плотность глобулы значительно выше плотности *статистического клубка* той же макромолекулы. Предельно упорядоченной конформацией линейной макромолекулы будет вытянутая *палочкообразная конформация* («струна»).

Конфигурация определяет взаимное расположение входящих в макромолекулу мономерных звеньев, химические связи между ними, их структуру.

Для описания конфигурации макромолекул используют термин «первичная структура». Атомы (группы атомов) могут располагаться в макромолекуле в виде открытой цепи (или в виде вытянутой в линию последовательности циклов); цепи с разветвлениями; трехмерной сетки.

Варианты разветвленных полимеров (рис. 9) – звездообразные (совокупность цепей, выходящих из одного центра) и гребнеобразные (содержащие короткие ответвления в каждом звене). Существуют также полимеры с довольно необычной архитектурой (рис. 10).



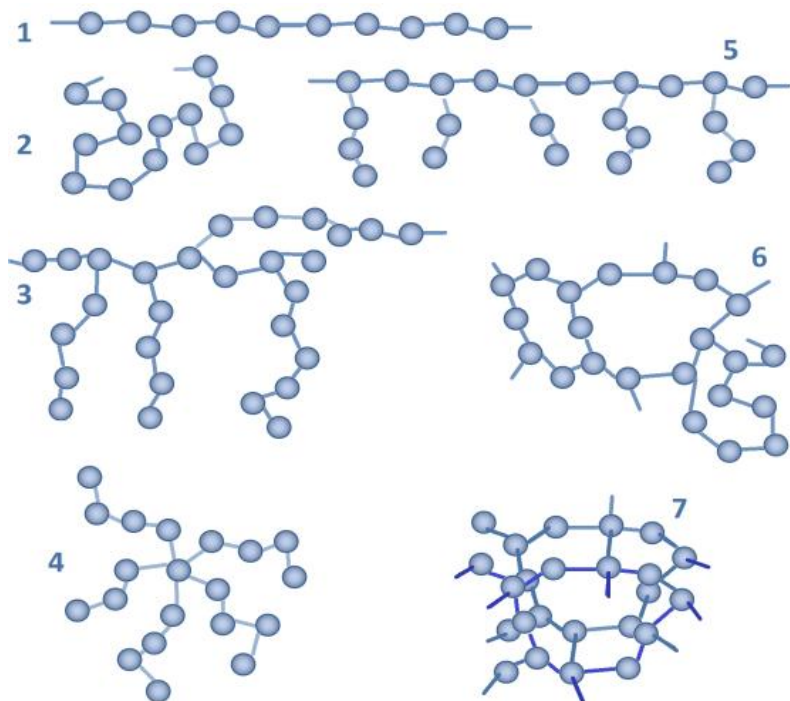


Рис. 9. Первичные структуры полимеров: 1, 2 – линейный; 3 – разветвленный; 4 – звездообразный; 5 – гребнеобразный; 6 – сшитый (плоская сетка); 7 – пространственная сетка

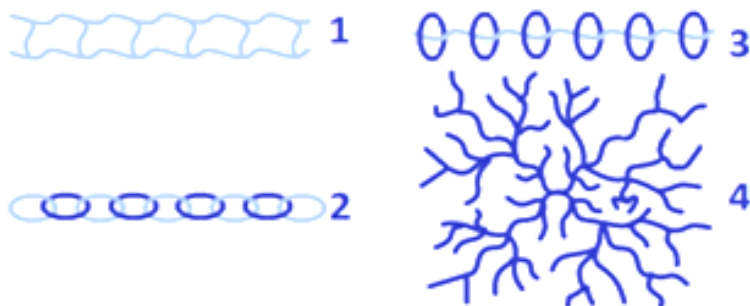
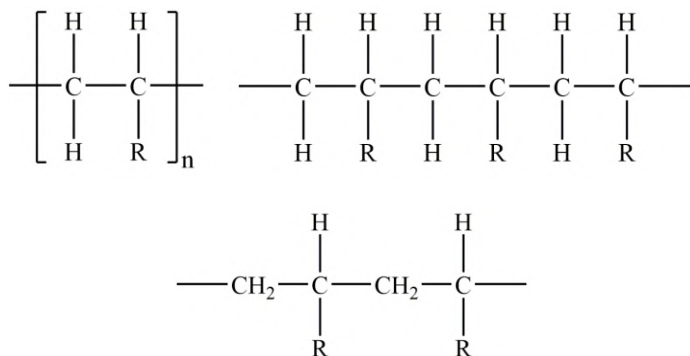


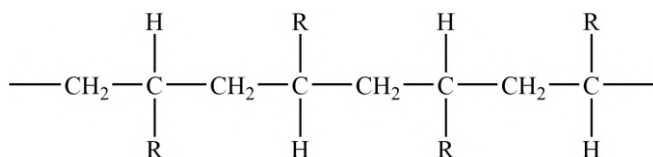
Рис. 10. Структуры полимеров: 1 – лестничная; 2 – поликатенан; 3 – полиротаксан; 4 – дендритный полимер (дендример)



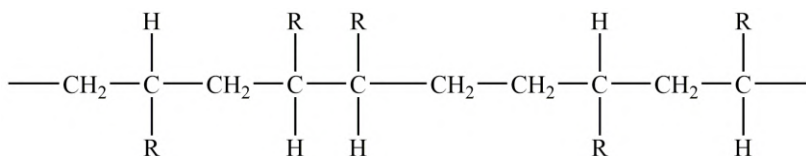
Конфигурация **изотактическая** (от греч. *изос* – одинаковый, подобный, и *таксис* – располагается по порядку):



Конфигурация **синдиотактическая** (чередующаяся):



Изотактические и синдиотактические полимеры называются стереорегулярными. В атактических полимерах расположение заместителей (R) беспорядочно:



4.2. Кристаллические и аморфные структуры полимеров

Структура полимеров определяется формой и упорядоченностью макромолекул, характером укладки.

Под *структурой* полимера понимают форму и взаимное расположение в пространстве его макромолекул.

По характеру упорядоченности макромолекул между собой могут возникать *кристаллические* и *аморфные структуры*.



Кристаллические структуры представляют собой высокоорганизованную упорядоченность макромолекул, в которых наблюдается как ближний, так и дальний порядок.

Аморфные структуры представляют собой малоорганизованную упорядоченность макромолекул, в которых наблюдается только ближний порядок.

Ближний порядок – порядок в расположении сегментов макромолекул.

Дальний порядок – порядок в расположении целых макромолекул.

Аморфные структуры. Макромолекулярные цепи входят одна в другую, заполняя свободное пространство. Образуется порядок в расположении не целых макромолекул, а в расположении *сегментов макромолекул*, т.е. ближний порядок.

В результате взаимопереплетений макромолекул друг с другом возникают зацепления в переплетении цепей. Образуются *флуктуации плотностей* и флуктуационная сетка (рис. 11).

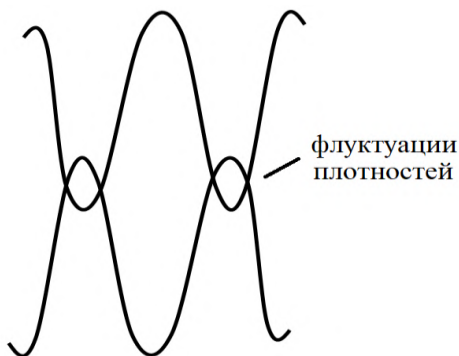


Рис. 11. Образование флуктуаций плотностей

Кристаллические структуры. В кристаллическом полимере также существует флуктуационная сетка, но наряду с ней имеются кристаллические образования (кристаллиты), возникшие в результате параллельной укладки сегментов (гармошкой) в кристаллическую решетку (рис. 12). Одна макромолекула может проходить через несколько кристаллитов.



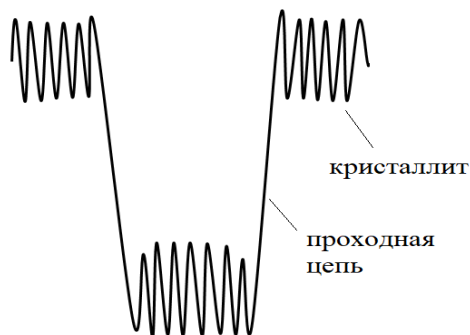


Рис. 12. Структура кристаллита

Кристаллиты связаны между собой проходящими через них *проходными цепями*.

Кристаллиты могут быть образованы также параллельной укладкой целых макромолекул, т.е. возникает как ближний, так и дальний порядок. Под действием теплового движения или под механическим воздействием узлы флуктуационной сетки могут распадаться в одном месте и возникать – в другом.

Необходимо подчеркнуть различие между понятиями «кристаллический» и «способный к кристаллизации». Многие полимеры не способны к кристаллизации ни при каких условиях. В то же время целый ряд полимеров, в том числе и природных, получены в виде монокристаллов, обладающих такими характерными признаками, как ограничение, оптическая анизотропность и др. Кристаллическое состояние полимера (как и низкомолекулярного вещества) характеризуется наличием дальнего порядка. Трехмерный дальний порядок может наблюдаться и в расположении звеньев, и в расположении цепей макромолекул.

В кристаллическом состоянии находятся линейные полимеры. Показано, что это должны быть полимеры достаточно регулярной структуры и с определенной гибкостью цепей.

Кристаллические полимеры могут образовывать структурированные элементы – кристаллиты (или микрокристаллиты).

Кристаллиты – это регулярно повторяющиеся изгибы отрезков цепей, расположенные на одинаковом расстоянии и параллельные друг другу. В одной макромолекуле может возникнуть несколько таких элементарных кристаллических ячеек (рис. 13).



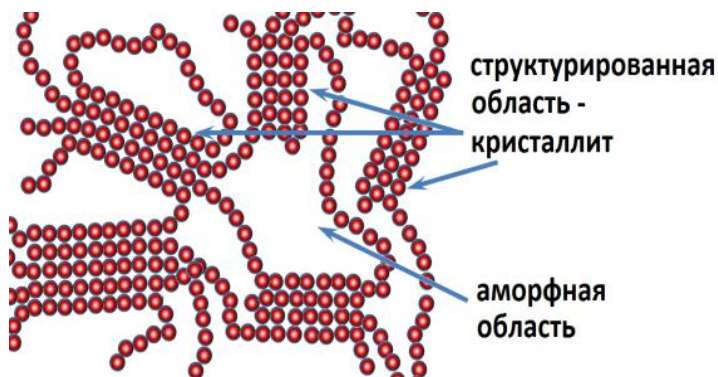


Рис. 13. Схема кристаллического полимера

Следует отметить, что полимер никогда не кристаллизуется целиком, в его структуре всегда остаются некоторые области с неупорядоченным строением (аморфная область).

В изучении структуры кристаллических полимеров большую роль играют работы В.А. Каргина. На основании учета особенностей строения линейных макромолекул В.А. Каргин совместно со Г.Л. Слонимским пришли к выводу, что основой кристаллов должны быть пластинчатые («ламели») или игольчатые («фибриллы») структуры. Было установлено, что различные сочетания фибриллярных и ламеллярных структур приводят к необычайному разнообразию морфологических типов кристаллических надмолекулярных структур в полимерах.

Доля аморфной фазы в кристаллическом полимере характеризуется **степенью кристалличности**. Она может колебаться от 20 (у полимеров с достаточно разветвленными цепями или с затрудненной подвижностью цепи) до 90 %. Для определения степени кристалличности могут быть использованы различные методы, такие, как измерение плотности, ИК-спектроскопия, ЯМР. Чем выше степень кристалличности, тем полимер тверже, устойчивее к деформированию, набуханию и растворению.

Полимеры образуют макроконформации, которые называются надмолекулярными структурами.

Надмолекулярная структура, или *макроконформация* – способ упаковки макромолекул в некоторых пространственно выделяемых элементах. Их форма, размеры и характер взаимосвязи представлены в табл. 4.



Таблица 4. Конформации макромолекул

Полиэтилен		Складчатая (кристаллическая)
Полистирол, тринитроцеллюлоза		Гауссов клубок (аморфные полимеры)
Полибутилизотиоцианат		Вытянутые жесткие фибриллы
Белки, нуклеиновые кислоты, полипропилен, полиэлектролиты, политетрафторэтилен		Спиралевидная

Схематично все макроконформации можно представить при помощи треугольной диаграммы (рис. 14), в вершинах которой расположены крайние ее варианты (складчатая, фибриллярная и гауссова клубка), и в центре их – сочетания, описывающие реальную макроконформацию.

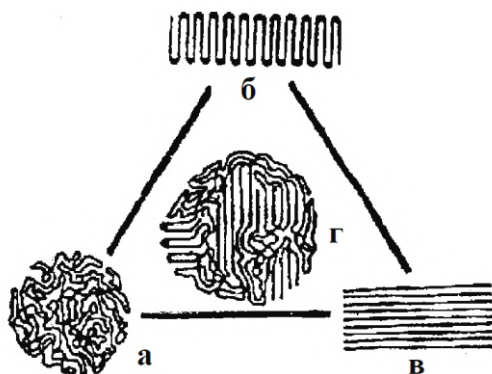


Рис. 14. Макроконформации полимерных цепей в кристаллах: а – аморфный полимер; б – складчатая цепь; в – вытянутая цепь; г – реальный полимер [6]



5. ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ПОЛИМЕРАХ

5.1. Фазовые переходы в кристаллических и аморфных полимерах

Полимеры могут находиться в жидком, жидкокристаллическом и твердом состояниях. Однако вследствие особых свойств полимеров существуют некоторые дополнительные (не характерные для низкомолекулярных веществ) типы состояний и подсостояний.

Прежде чем говорить о фазовых переходах в полимерах, вернемся к самому понятию *фазы*.

Различные фазы вещества отличаются друг от друга способом упаковки атомов или молекул и характером связей между ними. Способ упаковки атомов или молекул вещества, плотность этой упаковки определяют возможность теплового движения молекул и характер поведения вещества при внешнем механическом воздействии.

Способ упаковки обычно характеризуют степенью порядка или типом симметрии.

В газообразном состоянии вещество не обладает никаким порядком.

Про жидкости обычно говорят, что в них существует только ближний порядок. Жидкости, в которых существует ориентационная упорядоченность молекул, называют жидкими кристаллами.

Дальний порядок существует в твердых (кристаллических) телах. Понятия «ближний» и «дальний порядок» определяются размерами элементов, которые укладываются в этот порядок и расстоянием, на которое порядок распространяется. У низкомолекулярных веществ мельчайшие элементы, укладываемые в порядок — это атомы, молекулы или ионы. В полимере в качестве структурных элементов порядка могут рассматриваться звенья полимерной цепи и сами макромолекулы.

При плавлении кристаллического вещества свойства его меняются скачкообразно, происходит нарушение дальнего порядка, переход к ближнему порядку в расположении молекул. Поскольку в жидком состоянии у вещества отсутствует кристаллическая решетка, то это состояние часто называют **аморфным**. Макромолекула в этом состоянии имеет некоторые степени свободы вращения и может принимать большое число различных конформаций. Звенья большинства макромолекул в аморфном состоянии располагаются в пространстве



случайным образом и практически не влияют на расположение соседних звеньев.

Если кристаллизация полимера проводилась медленно, и плавление также ведется с небольшой скоростью, можно определить вполне конкретную (и хорошо воспроизводимую) температуру плавления, при которой исчезают последние элементы кристалличности.

В кристаллическом состоянии полимер представляет собой твердое высокопрочное вещество, а в результате плавления он приобретает свойства жидкости с низкой текучестью. Либо (если молекулярная масса полимера высока) расплав может иметь высокую эластичность.

Особенности расплавов полимеров связаны с длинноцепочечным строением их молекул:

- высокая вязкость;
- процессам течения сопутствуют процессы высокоэластичной деформации;
- при определенных условиях в процессе течения расплава его вязкость может возрасти;
- особый механизм течения полимерного расплава (отличный от механизма течения низкомолекулярных жидкостей).

При течении жидкости происходит направленное перемещение молекул друг относительно друга. Чем ниже вязкость жидкости, тем выше ее текучесть. Очевидно, что перемещение макромолекулы осуществить значительно сложнее, чем частицы низкомолекулярного вещества. Чем более гибки молекулы полимера, тем легче его течение.

В жидком фазовом состоянии находятся не только кристаллические полимеры при температурах выше температуры их плавления, но и стеклообразные полимеры, не способные к кристаллизации.

5.2. Термомеханические кривые

Переход *кристаллического* полимера из твердого состояния в жидкое сопровождается *скачкообразным* изменением его физических и механических свойств.

Переход аморфного полимера из твердого состояния в жидкое происходит постепенно через три физических состояния. Представим эти переходы в виде термомеханических кривых, т.е. зависимостей *деформации полимера от температуры* при постоянной нагрузке.



Термомеханические кривые кристаллических полимеров

При повышении температуры кристаллических полимеров можно наблюдать скачкообразный переход из твердого состояния в жидкое (рис. 15).

Термомеханические кривые аморфных полимеров

Деформация – это относительное смещение точек системы, при котором не нарушается ее сплошность.

Прочность – это способность тел сопротивляться разрушению.

Разрушение – это нарушение целостности (сплошности) материала с образованием новой поверхности (разрыв, скол, макротрещины и др.).

Различают прочность при разрыве, сжатии, изгибе и др.

На рис. 16 представлена термомеханическая кривая аморфных полимеров:

I – область стеклообразного состояния;

II' – переходная область – эластическое состояние;

II'' – область высокоэластического состояния;

III – область вязкотекучего состояния.

I. Стеклообразное состояние аморфного полимера характеризуется фиксированным беспорядочным расположением макромолекул относительно друг друга и ограниченной подвижностью звеньев (только колебательные движения). Здесь наблюдаются упругие деформации, которые характеризуются изменением межатомных расстояний в молекулах полимера. Деформации полностью обратимы и составляют не более 1 %.

Полимеры, находящиеся в стеклообразном состоянии, ведут себя как хрупкие материалы, т.е. разрушаются при очень малых величинах деформации.

Разрушение стеклообразного полимера происходит в результате разрыва химических связей в макромолекуле. С повышением температуры увеличивается энергия тепловых движений макромолекул. Когда эта энергия становится достаточной, чтобы проявилась гибкость макромолекул, полимер переходит в переходную область эластического состояния.

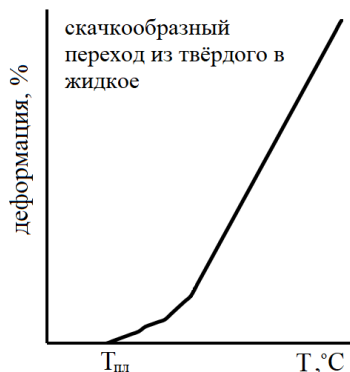


Рис. 15. Термомеханическая кривая кристаллических полимеров



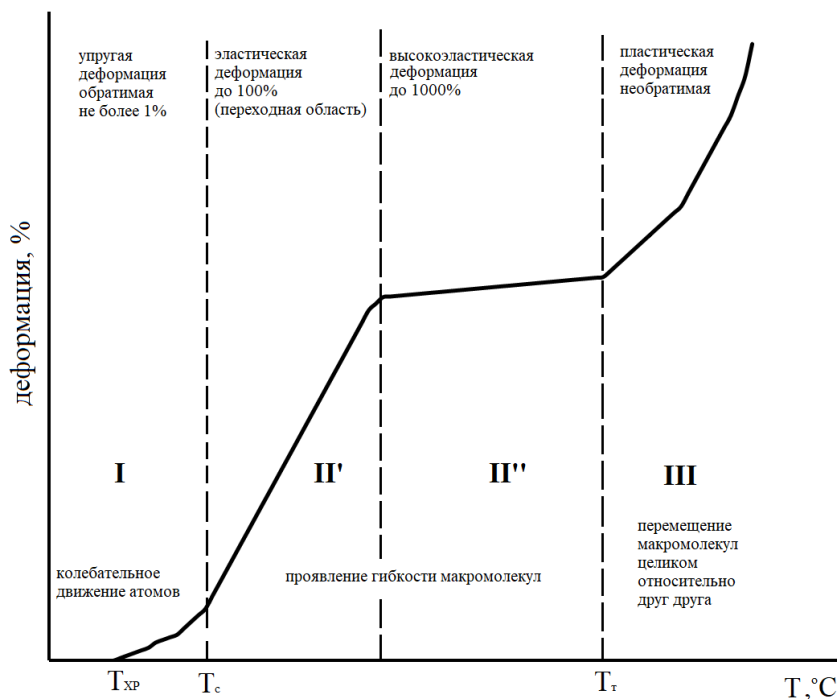


Рис. 16. Термомеханическая кривая аморфных полимеров

II. Этот переход соответствует температуре, называемой температурой стеклования. Переход сопровождается «вялыми» деформациями. Полимер при этом перестал быть стеклообразным жестким телом, но еще не стал эластичным. Поведение полимера в этой области можно сравнить с поведением при изгибе полоски линолеума. После того, как ее изогнули, она медленно возвращается в исходное состояние. Деформации до 100 % полностью обратимы.

III. При увеличении температуры и выходе на плато (область II'') полимер переходит в *высокоэластическое состояние*. Он легко деформируется под действием нагрузки и возвращается в исходное положение после снятия нагрузки. Высокоэластические деформации достигают 1000 % и являются полностью обратимыми. Однако *равновесное состояние устанавливается через определенный промежуток времени, называемый временем релаксации*. Чем больше гибкость макромолекул полимера, тем меньше время релаксации.



IV. С дальнейшим повышением температуры и при достижении температуры текучести, макромолекулы приобретают способность перемещаться относительно друг друга целиком. Полимер переходит в вязкотекучее состояние. В этом состоянии наблюдают *пластические деформации*. Эти деформации необратимы, т.к. макромолекулы отрываются друг от друга, и полимер приобретает способность *течь*. Переход в вязкотекучее состояние важен при переработке полимеров. Чем ниже температура текучести, тем легче перерабатывать полимер в изделие.

5.3. Типы деформаций

Каждое физическое состояние характеризуется своим типом деформации (табл. 5).

Таблица 5. Типы деформаций полимеров в зависимости от физического состояния в аморфной фазе

Физическое состояние	Тип деформации	Молекулярный механизм деформации
Стеклообразное	Упругая деформация (около 1 % обратимая)	Деформация валентных углов и связей
Высокоэластическое	Высокоэластическая деформация: – эластическая деформация около 100 %; – высокоэластическая деформация около 1000 % (обратимая).	Молекулярные перестройки; изменяется только энтропия; релаксационная природа
Вязкотекучее	Два типа деформации течения: физическое течение и химическое течение (необратимое)	Два механизма: – физическое течение – скольжение макромолекул друг относительно друга; – химическое течение – деформация за счет разрыва химических связей

Высокоэластическая деформация имеет релаксационную природу. Любой релаксационный процесс характеризуется временем релаксации, необходимым для перестройки структурных элементов. В реальных полимерах существует спектр времен релаксации, соответствующий перегруппировкам звеньев и участков цепей. Из-за релаксационного характера высокоэластической деформации время достижения равновесного состояния может быть очень значительным.



6. ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ И ИХ РАСТВОРЫ

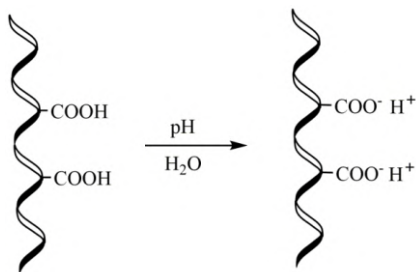
Полиэлектролиты – это полимеры, имеющие в своем составе специфические функциональные группы ($-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$), которые влияют на внутренние межмолекулярные связи и способны в определенных условиях ионизироваться (диссоциировать) в растворителе. Одним из этих условий является значение pH среды – кислотный показатель:

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+},$$

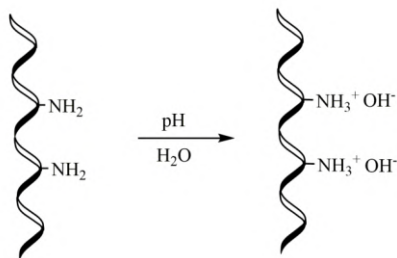
$$a_{\text{H}^+} = \gamma_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{H}^+},$$

где c_{H^+} – концентрация катионов водорода H^+ ; a_{H^+} – активность H^+ ; γ_{H^+} – коэффициент активности H^+ .

При растворении полиэлектролита в ионизирующем (полярном) растворителе происходит диссоциация ионогенных групп с образованием заряженных полиионов. Например, поликислоты диссоциируют с образованием полианионов и противокатионов H^+ :



К полиоснованиям относятся полиамины, которые диссоциируют с образованием поликатионов и противоионов OH^- :



Конформация полииона будет определяться величиной и распределением зарядов вдоль полимерной цепи. Конформационное состояние и электрохимические свойства неразрывно связаны друг с другом. По мере диссоциации функциональных групп, в цепи накапливается одноименный заряд, что приводит к электростатическому отталкиванию. При малых концентрациях исчезает влияние других макромолекул, цепь полимера становится изолированным образованием. В полимерной цепи накапливается одноименный заряд. Происходит электростатическое отталкивание одноименных зарядов в цепи, и она разворачивается. Макромолекулярный клубок увеличивается в размерах, и наблюдается эффект *полиэлектролитного набухания*.

На рис. 17 представлена зависимость приведенной вязкости от концентрации полиэлектролита.

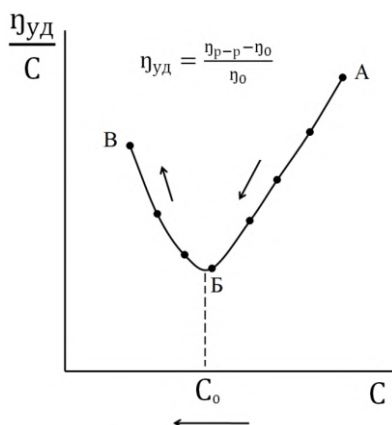


Рис. 17. Изменение приведенной вязкости от концентрации полиэлектролита

Приведенная вязкость – это удельная вязкость $\eta_{уд}$, приведенная к своей концентрации $\eta_{уд}/c$.

Правая ниспадающая с разбавлением раствора ветвь кривой (АБ, на рис. 17) отвечает такой концентрации раствора, при которой еще не проявляются полиэлектролитные свойства. Полимер в растворе представляет собой ассоциат макромолекул, взаимодействующих друг с другом. Уменьшение числа вязкости объясняется разрушением образовавшихся ассоциатов в растворе. Этот участок кривой особенно ха-

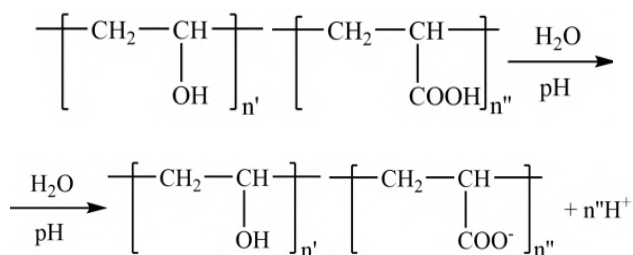


рактен для кислотных полиэлектролитов, в которых более вероятны межмолекулярные взаимодействия.

Левая ветвь кривой (*БВ*, на рис. 17) соответствует состоянию ионизированной макромолекулы. Уменьшение концентрации (меньше C_0) приводит к увеличению размера полииона и возрастанию числа вязкости за счет **полиэлектролитного набухания**.

Полиэлектролиты в механохимических процессах. Некоторые полиэлектролитные системы являются не только полимерными материалами, но и играют роль генераторов энергии. Полиэлектролиты, используемые в качестве структурообразователей и флокулянтов, ионообменных смол, пленочных материалов и волокон, а также проводников и сверхпроводников, благодаря особому поведению их в растворах являются основой механохимических систем. Еще в 1939 году академик В.А. Энгельгардт назвал мускулы машиной, перерабатывающей химическую энергию в механическую. Главным элементом этой машины является комплекс природных полиэлектролитов – белков, изменяющих свою конформацию при изменении рН среды. Химические свойства растворов полиэлектролитов изменяются при механических взаимодействиях.

Идея синтетической «химической машины» была впервые выдвинута и реализована группой ученых физиков и химиков во главе с А. Качальским и В. Куном. Под названием *химического мускула* машина была выставлена на международной выставке в Брюсселе. Было синтезировано слегка сшитое волокно из поливинилового спирта и полиакриловой кислоты:



Возникающее электростатическое отталкивание приводит к разворачиванию клубков, в которые скручены макромолекулы и соответственно – к удлинению полимерной системы. Представим это в виде рис. 18:



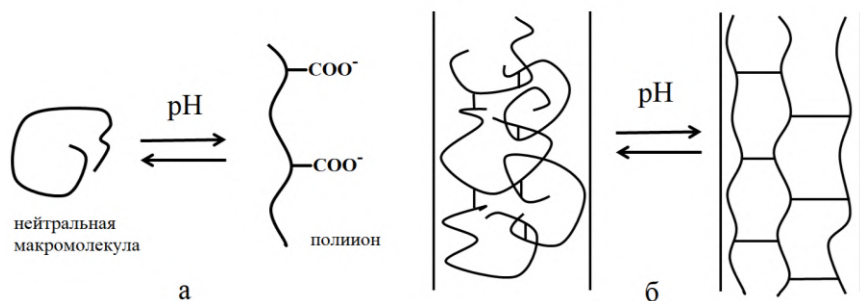


Рис. 18. Схема работы мускула: а – молекулярный уровень;
б – участок волокна

Если на растянувшееся волокно подвесить грузик, а затем восстановить исходное значение pH , то с переходом в неионизированную форму цепи полиакриловой кислоты (ПАК) вновь примут более свернутую конформацию. При этом волокно сократится и поднимет грузик. Между средой и макромолекулами электролитов, имеющими определенную конформацию, установится равновесие, которое может быть нарушено как вариацией pH среды (при этом изменяется расстояние между концами цепей), так и механической вариацией длины цепей (при этом изменяется pH). В этом заключается «тейнохимический принцип» (от греч. *тейно* – «удлиненный»).



7. ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ И ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

7.1. Полимерные наноккомпозиты: определение и особенности

Одно из интереснейших и наиболее перспективных направлений в науке о полимерах и материаловедении последних лет – разработка принципов получения полимерных наноккомпозитов.

Композиционными называют материалы, состоящие из двух или более фаз с четкой межфазной границей. Полимерные композиты – это системы, которые содержат усиливающие элементы (волокна, пластины) с различным отношением длины к сечению (что и создает усиливающий эффект), погруженные в *полимерную матрицу*.

Удельные механические характеристики композитов заметно выше, чем у исходных компонентов. Именно благодаря усиливающему эффекту композиты отличаются от наполненных полимерных систем, в которых роль наполнителя сводится к удешевлению цены конечного продукта, но при этом заметно снижаются механические свойства материала.

Композиционные материалы различаются типом матрицы (органическая, неорганическая), ее перерабатываемостью (термопластичные и термореактивные полимеры), типом усиливающих элементов, их ориентацией и непрерывностью.

Механические свойства композитов зависят от структуры и свойств межфазной границы. Так, сильное межфазное взаимодействие между матрицей и волокном-наполнителем обеспечивает высокую прочность материала. В обычных композиционных материалах фазы имеют микронные и субмикронные размеры. Наблюдаемая тенденция к улучшению свойств наполнителя (усиливающего элемента) при уменьшении его размеров объясняется снижением его макроскопической дефектности. Однако в целом физические свойства конечного композита не могут превосходить свойства чистых компонентов. Другое дело наноккомпозиты – структурированные материалы со средним размером одной из фаз менее 100 нм.

Наноразмерные частицы, входящие в состав композитов, имеют очень большую относительную величину поверхности. Например,



частицы диоксида кремния, практически непористые и размером в несколько десятков нанометров, могут иметь удельную поверхность до $400 \text{ м}^2/\text{г}$. Как следствие, такие структуры проявляют высокую физико-химическую активность. Избыточная поверхностная энергия заставляет наночастицы слипаться, агрегировать друг с другом. Помимо этого, наночастицы химически активны и при взаимодействии с другими веществами часто теряют свои уникальные свойства. Высокая реакционная способность и склонность к агрегированию не позволяют получить композиционный материал по известным и отработанным технологиям, например, путем простого механического смешения расплава полимера или смолы с наноразмерными частицами.

Термодинамическая нестабильность наночастиц. Движущей силой процесса самопроизвольной агрегации этих частиц является огромный избыток поверхностной свободной энергии, который резко снижается при их укрупнении.

Одним из самых распространенных способов, позволяющих избежать агломерации наночастиц, является использование в составе композита поверхностно-активных веществ, природных и синтетических высокомолекулярных соединений. Однако, как показывает практика, количество стабилизаторов, способных воспрепятствовать слипанию наночастиц, зачастую превышает количество самих наноразмерных наполнителей, вводимых в полимер. В этом случае заблокированная частица теряет индивидуальность и не способна проявить свои полезные свойства.

К широко используемому способу дезагрегации наночастиц в объеме полимера относится ультразвуковое диспергирование. Эффективность процесса зависит от вязкости среды, в которой находятся частицы. Например, если рассматривать эпоксидную композицию состава ЭД-22/отвердитель/ультрадисперсный графит, то отвердитель обладает наименьшей вязкостью и, следовательно, в этой среде минимальны препятствия для дезагрегации и равномерного распределения частиц. Поэтому внесение частиц именно в отвердитель, а не в смолу или в готовую композицию смолы–отвердителя, представляется наиболее выгодным для достижения равномерного распределения частиц.

Однородное распределение наночастиц в термопластичной матрице – довольно трудоемкий процесс. Хорошей дисперсности можно



достичь поверхностной модификацией частиц наполнителя и соответствующими условиями получения материала. Наиболее распространенными и результативными являются следующие способы получения полимерного нанокомпозиционного материала:

- 1) синтез матричного полимера в присутствии наночастиц – полимеризационное наполнение;
- 2) образование наночастиц непосредственно в объеме полимера;
- 3) модификация поверхности наночастиц с целью снижения межфазного поверхностного натяжения на границе частица–полимер;
- 4) золь-гель метод.

Золь-гель процесс включает в себя последовательное образование золя, а затем переводение этого золя в гель. Напомним, что золи и гели – это соответственно жидкие и студнеобразные коллоидные системы.

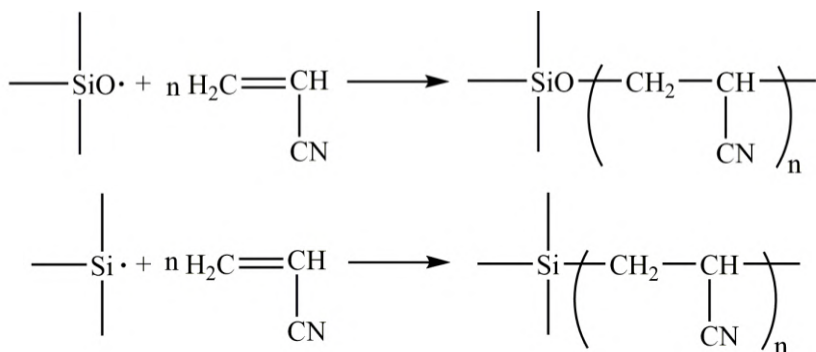
В свою очередь коллоидные системы – это дисперсные системы, занимающие промежуточное положение между истинными растворами и грубодисперсными системами.

7.2. Синтез матричного полимера в присутствии наночастиц

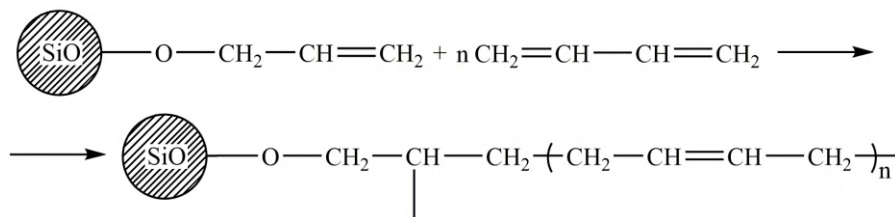
Суть *синтеза матричного полимера в присутствии наночастиц – полимеризационного наполнения* – прохождение реакции полимеризации мономера в присутствии диспергированного в нем наполнителя с нанесенной на его поверхность каталитической системой или функциональными группами, инициирующими эту химическую реакцию. В этом случае обеспечивается капсулирование наполнителя в полимерной «рубашке». Связь между полимером и поверхностью наполнителя возникает непосредственно во время полимеризации и обусловлена различными факторами.

- 1) При воздействии на поверхность наполнителя физических факторов (УФ-облучение, высокая температура и т.д.) образуются радикалы, которые инициируют прививку образующегося полимера. Например, при УФ-облучении частиц диоксида кремния образуются поверхностные радикалы $\text{SiO}\cdot$ и $\text{Si}\cdot$, которые инициируют привитую полимеризацию мономеров, в частности, акрилонитрила:





2) Используются частицы, к поверхности которых привиты полифункциональные мономеры или полифункциональные инициаторы. В условиях проведения полимеризации первые вступают в химическую реакцию с мономером, а вторые образуют свободные радикалы, инициирующие протекание химической реакции:



7.3. Образование наночастиц непосредственно в объеме полимера

При образовании наночастиц непосредственно в объеме полимера проводят восстановление соединений переходных металлов в растворах полимеров. Этот процесс представляет собой сложный многоступенчатый путь образования нанокompозита (рис. 19).

Первая стадия состоит в смешении компонентов и в достижении равномерного распределения соединений переходных металлов в растворе.

Вторая стадия – формирование пленки из металлополимерного раствора.

Третья – восстановление. Восстанавливаемый металл расходует преимущественно на формирование зародышей, а на их рост приходится небольшая его доля. Результат этого процесса – образование весьма мелких наночастиц.



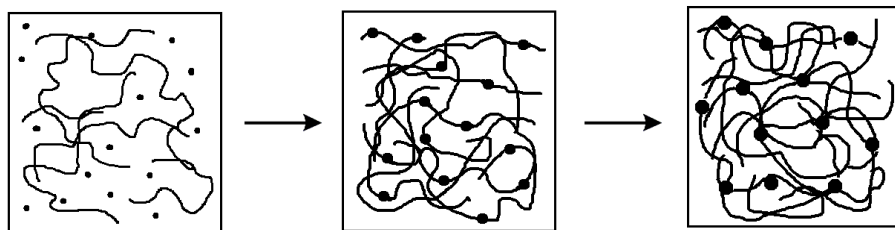


Рис. 19. Основные стадии формирования наночастиц в растворах полимеров

Помимо реакций восстановления, используют и реакции образования малорастворимых соединений, например, сульфида молибдена CdS , которые проводят в объеме полимера. На рис. 20 приведена схема многоступенчатого процесса получения нанокомпозита на основе полистирола и частиц CdS .

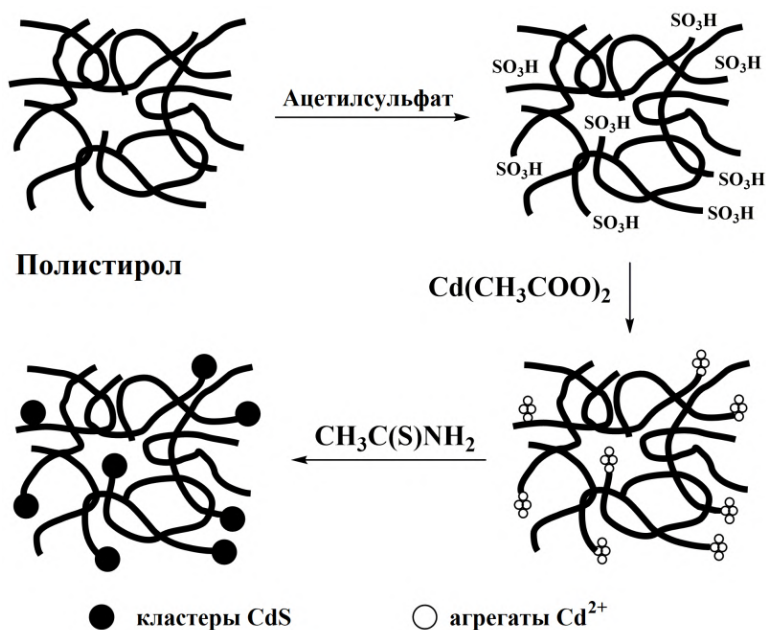


Рис. 20. Схема получения наноразмерных частиц сульфида молибдена в объеме сульфированного полистирола



8. ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ КАК ГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ

8.1. Упорядоченность внутренней структуры полимерного нанокомпозита

В отраслях, нуждающихся в легких высокопрочных материалах, перспективными являются *полимерные нанокомпозиты*. Было отмечено, что оптимально устроенные композиты на основе нанонаполнителей (фуллерены, нанотрубки, монтмориллонит, частицы металлов и др.) могут обеспечить очень высокие показатели: прочность – порядка 100 ГПа, жесткость – приблизительно 1000 ГПа и деформацию до разрушения – десятки процентов.

Нанокомпозиты состоят из обычных полимеров, армированных диспергированными в них наночастицами. В нанокомпозитах наночастицы взаимодействуют с полимерной матрицей не на макроуровне, как в композитах, а на молекулярном уровне. Вследствие такого взаимодействия образуется композиционный материал, обладающий высокой адгезионной прочностью («прилипаемостью») полимерной матрицы к наночастицам. Следует отметить, что полимерный нанокомпозит имеет упорядоченную внутреннюю структуру.

8.2. Конструкционные наноматериалы

Металлополимеры – композиты, содержащие частицы металла в полимерной матрице, которые получают несколькими методами:

- термическим разложением металлосодержащих соединений в растворе-расплаве полимера;
- конденсацией паров металла на полимерную подложку;
- капсулированием наночастиц политетрафторэтиленом;
- электрохимическим осаждением металлических наночастиц в полимере.

Полимерные металлосодержащие нанокомпозиты можно получить, например, совместным осаждением паров металла и активного мономера с последующей его полимеризацией. Полученные металлосодержащие материалы оптически прозрачны, высокопроницаемы для низкомолекулярных веществ, а потому пригодны для использования в качестве оптических и люминесцентных материалов, катализаторов и т.д.



Сверхплотный пенопласт. Одним из примеров нанокompозита является *сверхплотный пенопласт*, армированный частицами глины. Пенопласт, содержащий всего около 5 % частиц глины, обладает высокими прочностными показателями и может использоваться в качестве конструкционных композиционных материалов для создания деталей корпуса и салона автомобилей и самолетов.

Высокие переменные тепловые нагрузки и химически агрессивные среды могут выдерживать нанокompозиты на основе нейлона с наполнителем из силикатных глин, они сравнимы с материалами, используемыми в ракетных двигателях.

Нанопластики способны выдерживать предельно низкую температуру открытого космоса и высокие температуры вхождения в атмосферу. Стоимость ракет с нанопластиковым корпусом ниже, чем с металлическим. Чередую в гибридных материалах тонкие слои жестких и эластичных полимеров, можно создать очень легкие и прозрачные щиты для индивидуальной защиты.

Стеклопластики – это полимерные композиционные материалы, армированные стеклянными волокнами, которые формуют из расплавленного неорганического стекла.

В качестве матрицы чаще всего применяют как термореактивные синтетические смолы (фенольные, эпоксидные, полиэфирные и т.д.), так и термопластичные полимеры (полиамиды, полиэтилен, полистирол и т.д.). Стеклопластики обладают достаточной прочностью, низкой теплопроводностью, высокими электроизоляционными свойствами, кроме того, они прозрачны для радиоволн.

Использование стеклопластиков началось в конце Второй мировой войны. Их использовали для изготовления антенных обтекателей – куполообразных конструкций, в которых размещается антенна локатора. В первых армированных стеклопластиках количество волокон было небольшим, волокно вводилось главным образом для того, чтобы нейтрализовать грубые дефекты хрупкой матрицы. Однако со временем назначение матрицы изменилось – она стала служить только для склеивания прочных волокон между собой.

Содержание волокон во многих стеклопластиках достигает 80 % мас. Слоистый материал, в котором в качестве наполнителя применяется ткань, плетенная из стеклянных волокон, называется *стеклотекстолитом*.

Стеклопластики – достаточно дешевые материалы, их широко используют в строительстве, судостроении, радиоэлектронике, произ-



водстве бытовых предметов, спортивного инвентаря, оконных рам для современных стеклопакетов и т.д.

Углепластики – полимерные композиты, наполнителем в которых служат углеродные волокна. Углеродные волокна получают из синтетических и природных волокон на основе целлюлозы, сополимеров акрилонитрила, нефтяных и каменноугольных пеков и т.д.

Термическая обработка волокна проводится, как правило, в три этапа (окисление – при 220 °С, карбонизация – при 1000–1500 °С, графитизация – при 1800–3000 °С) и приводит к образованию волокон, характеризующихся высоким содержанием (до 99,5 % мас.) углерода. В зависимости от режима обработки и исходного сырья полученное углеволокно имеет различную структуру.

Для изготовления углепластиков используются те же матрицы, что и для стеклопластиков – термореактивные и термопластичные полимеры.

Основными преимуществами углепластиков по сравнению со стеклопластиковыми являются их более низкая плотность и более высокий модуль упругости, углепластики – очень легкие и в то же время – прочные материалы. Углеродные волокна и углепластики имеют практически нулевой коэффициент линейного расширения.

Углепластики используются в авиации, ракетно- и машиностроении, медтехнике (протезирование и др.), при изготовлении спортивного инвентаря и пр.

На основе углеродных волокон и углеродной матрицы создают композиционные углеграфитовые материалы – наиболее термостойкие композиты, способные долго выдерживать в инертных или восстановительных средах температуры до 3000 °С.

Существует несколько способов производства подобных материалов. В ходе одного из них углеродные волокна пропитывают фенолформальдегидной смолой, подвергая затем действию высоких температур (2000 °С), при этом происходит пиролиз органических веществ, и образуется углерод. Чтобы материал был менее пористым и более плотным, операцию повторяют несколько раз.

Другой способ получения углеродного материала состоит в прокаливании обычного графита при высоких температурах в атмосфере метана. Высокодисперсный углерод, образующийся при пиролизе метана, закрывает все поры в структуре графита. Плотность такого материала увеличивается по сравнению с плотностью графита в полтора раза.



Из углепластиков делают высокотемпературные узлы, тормозные колодки и диски для скоростных самолетов и многоразовых космических кораблей, электротермическое оборудование.

Боропластики – это композиционные материалы, содержащие в качестве наполнителя борные волокна, внедренные в термореактивную полимерную матрицу. При этом волокна могут быть как в виде мононитей, так и в виде жгутов, оплетенных вспомогательной стеклянной нитью или лентой, в которых борные нити переплетены с другими нитями. Термические свойства боропластиков определяются термостойкостью матрицы, поэтому рабочие температуры, как правило, невелики.

Благодаря большой твердости нитей, получающийся материал обладает высокими механическими свойствами (борные волокна имеют наибольшую прочность при сжатии по сравнению с волокнами из других материалов) и большой стойкостью к агрессивным средам, но высокая хрупкость материала затрудняет их обработку и накладывает ограничения на форму изделий из боропластиков.

Кроме того, стоимость борных волокон очень высока в связи с особенностями технологии их получения (бор осаждают из хлорида на вольфрамовую подложку, стоимость которой может достигать до 30 % стоимости волокна).

Применение боропластиков ограничивается высокой стоимостью производства борных волокон, поэтому они используются главным образом в авиационной и космической технике – в деталях, подвергающихся длительным нагрузкам в условиях агрессивной среды.

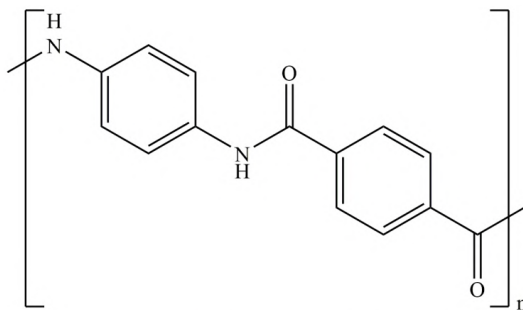
Органопластики – это композиционные материалы, в которых наполнителями служат органические синтетические, реже – природные и искусственные волокна в виде жгутов, нитей, тканей, бумаги и т.д. В термореактивных органопластиках матрицей служат, как правило, эпоксидные, полиэфирные и фенольные смолы, а также полиимиды.

Материал органопластиков содержит 40–70 % наполнителя. Содержание наполнителя в органопластиках на основе термопластичных полимеров (полиэтилена, поливинилхлорида, полиуретана и т.п.) варьируется в значительно больших пределах – от 2 до 70 %.

Органопластики обладают низкой плотностью (они легче стекло- и углепластиков), относительно высокой прочностью при растяжении, высоким сопротивлением удару и динамическим нагрузкам и в то же время – слабой прочностью при сжатии и изгибе.



Важную роль в улучшении механических характеристик органо-пластиков играет степень ориентации макромолекул наполнителя. Макромолекулы жесткоцепных полимеров, таких, как полипарафенилентерефталамид (кевлар) в основном ориентированы в направлении оси полотна и поэтому обладают высокой прочностью при растяжении вдоль волокон:



полипарафенилен-терефталамид

Из материалов, армированных кевларом, изготавливают пулестойкие бронежилеты.

Органопластики находят широкое применение в авто-, судо- и машиностроении, авиа- и космической технике, радиоэлектронике, химическом машиностроении, производстве спортивного инвентаря и т.д.

Полимеры, наполненные порошками. Известно более 10000 марок наполненных полимеров. Наполнители используются как для снижения стоимости материала, так и для придания ему специальных свойств.

Впервые наполненный полимер начал производить доктор Бейкеленд (Leo H. Baekeland, США), открывший в начале XX века способ синтеза фенолформальдегидной (бакелитовой) смолы. Сама по себе эта смола – вещество хрупкое, обладающее невысокой прочностью. Бейкеленд обнаружил, что добавка волокон, в частности, древесной муки, к смоле до ее затвердевания, увеличивает ее прочность. Созданный им материал – бакелит – приобрел большую популярность. Технология его приготовления проста: смесь частично отвержденного полимера и наполнителя – пресс-порошок – под давлением необратимо затвердевает в форме. Ручка переключателя скоростей автомобиля «Роллс-Ройс» – первое серийное изделие, произведенное в 1916 году



по данной технологии. Наполненные термореактивные полимеры широко используются и по сей день.

Сейчас применяются разнообразные наполнители как для термореактивных, так и для термопластичных полимеров. Карбонат кальция и каолин (белая глина) дешевы, запасы их практически не ограничены, белый цвет дает возможность окрашивать материал.

Полимеры, наполненные порошками, применяют для изготовления жестких и эластичных поливинилхлоридных материалов для производства труб, электроизоляции, облицовочных плиток, полиэфирных стеклопластиков и другой продукции, наполнения полиэтилена и полипропилена.

Добавление *талька* в полипропилен существенно увеличивает модуль упругости и теплостойкость данного полимера.

*Саж*а чаще всего используется в качестве наполнителя резин, но вводится и в полиэтилен, полипропилен, полистирол и в другие полимеры.

По-прежнему широко применяют органические наполнители – древесную муку, молотую скорлупу орехов, растительные и синтетические волокна. Для создания биоразлагающихся композитов в качестве наполнителя используют крахмал.

Текстолиты – это слоистые пластики, армированные тканями из различных волокон. Технология получения текстолитов была разработана в 1920-х гг. на основе фенолформальдегидной смолы. Полотна ткани пропитывали смолой, затем прессовали при повышенной температуре, получая текстолитовые пластины. Значение одного из первых применений текстолитов – покрытия для кухонных столов – трудно переоценить.

Основные принципы получения текстолитов сохранились по сей день, но сейчас из них формируют не только пластины, но и фигурные изделия. И, конечно, расширился круг исходных материалов. Связующими в текстолитах являются термореактивные и термопластичные полимеры, иногда даже применяются и неорганические связующие – на основе силикатов и фосфатов.

В качестве наполнителя используются ткани из самых разнообразных волокон – хлопковых, синтетических, стеклянных, углеродных, асбестовых, базальтовых и т.д. Соответственно разнообразны свойства и области применения текстолитов.



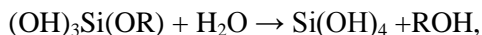
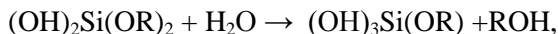
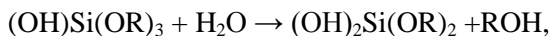
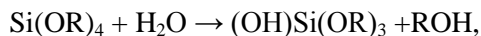
9. НАНОКОМПОЗИТЫ ИЗ КЕРАМИКИ И ПОЛИМЕРОВ

Неорганические наночастицы (оксиды, нитриды, карбиды, силикаты и т.д.) входят в состав нанокompозитов на основе различной керамики и полимеров. Плохая совместимость неорганических и органических компонентов – основная проблема, которую приходится преодолевать при создании композиционных материалов.

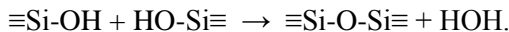
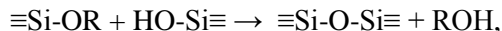
9.1. Материалы с сетчатой структурой

Наибольшие успехи в получении этих нанокompозитов были достигнуты золь-гель технологией, в которой исходными компонентами служат алкоголяты некоторых химических элементов и органические олигомеры.

Сначала алкоголяты кремния (титана, циркония, алюминия или бора) подвергают гидролизу:



а затем проводят реакцию поликонденсации гидроксидов:



В результате образуется керамика из неорганической трехмерной сетки. Поскольку золь-гель реакция, протекающая обычно в спиртовых растворах мономера и алкоголятов неорганического предшественника M(OR)_n , не требует высокой температуры, в реакционные схемы удается включать органические соединения как в виде активных олигомеров, так и готовых полимеров.

В качестве органического компонента используют полимеры (полистирол, полиимид, полиамид, полибутадиен и полиметилметак-



рилат) и в зависимости от условий реакции и содержания компонентов получают материалы с разной надмолекулярной организацией. Можно создать, скажем, высокодисперсные нанокompозиты на основе полидиметилсилоксана и тетраэтоксисилана с включенными в неорганическую сетку олигомерами.

Вообще методов проведения золь-гель реакции несколько. Одной из методик является осуществление гидролиза и конденсации в набухшей полимерной матрице. В ходе такой реакции образуются взаимопроникающие органическая и керамическая сетки, что обеспечивает уникальные механические свойства конечного материала.

Существует также метод синтеза, при котором процессы полимеризации и образования неорганического стекла протекают одновременно. За счет этого расширяется класс используемых мономеров, кроме того, при сушке конечного продукта не происходит заметной усадки.

Нанокompозиты на основе полимеров и керамик сочетают в себе качества составляющих компонентов: гибкость, упругость, перерабатываемость полимеров и характерные для стекол твердость, устойчивость к износу, высокий показатель светопреломления. Благодаря такому сочетанию улучшаются многие свойства материала по сравнению с исходными компонентами. Такие композиты могут быть использованы в качестве новых конструкционных материалов.

9.2. Слоистые нанокompозиты

Слоистые нанокompозиты создают на основе керамики и полимеров, но с использованием природных слоистых неорганических структур, таких как монтмориллонит или вермикулит, которые встречаются, например, в глинах. Слои монтмориллонита толщиной ~1 нм в ходе реакции ионного обмена насыщают мономером с активной концевой группой (ϵ -капролактамом, бутадиеном, акрилонитрилом или эпоксидной смолой), а затем проводят полимеризацию (рис. 21).

Так получают слоистые нанокompозиты с высоким содержанием керамики. Эти материалы характеризуются высокими механическими свойствами, термической и химической стабильностью. Но даже и небольшое количество алюмосиликата значительно улучшает механические и барьерные свойства полимера. Так, по сравнению с чистым полиимидом влагопроницаемость полиимидного нанокompозита, содер-



жащего всего 2 % мас. силиката, снижается на 60 %, а коэффициент термического расширения – на 25 %. Отметим, что основная проблема при создании слоистых нанокомпозитов на основе глин и тому подобных керамик – обеспечить равномерное раскрытие слоистых структур и распределение мономера по материалу.

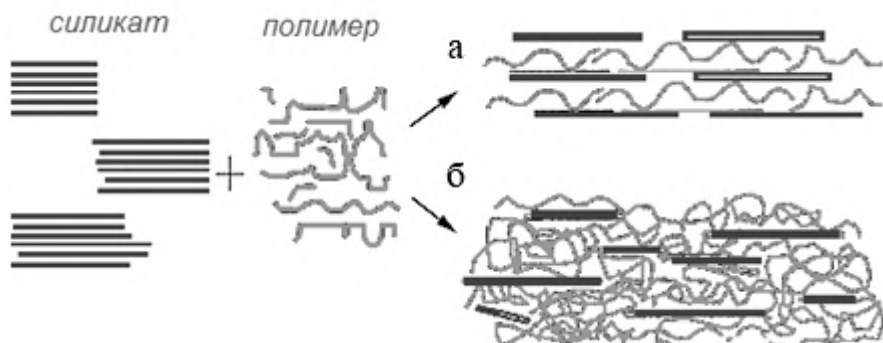


Рис. 21. Слоистые нанокомпозиты на основе алюмосиликата и полимера; содержание полимера в композите:
а – низкое; б – высокое

9.3. Нанокомпозиты, содержащие металлы или полупроводники

Эти материалы привлекают внимание прежде всего уникальными свойствами входящих в их состав кластеров, образованных разным количеством атомов металла или полупроводника – от десяти до нескольких тысяч. Типичные размеры такого кластера – от 1 до 10 нм, что соответствует огромной удельной поверхности. Так, при переходе от нанокристалла CdS к макрокристаллу ширина запрещенной зоны уменьшается от 4,5 до 2,5 эВ.

Электрические свойства материалов зависят от ширины запрещенной зоны – области энергий, отделяющей полностью заполненную электронами валентную зону от незаполненной зоны проводимости (рис. 22). В металлах запрещенная зона отсутствует (или равняется нулю), а валентная зона совмещена с зоной проводимости, в то время как у полупроводников и диэлектриков она отлична от нуля (2–3 эВ).



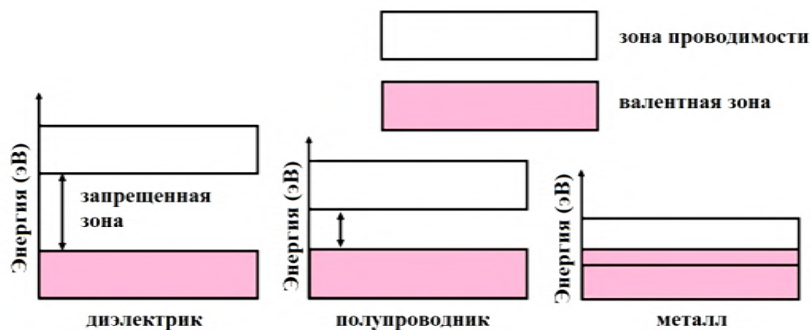


Рис. 22. Электрические свойства материалов

Наночастицы проявляют также суперпарамагнетизм и каталитические свойства. При использовании кластеров металлов в качестве катализаторов наночастицы стабилизируют, например, в растворе с помощью поверхностно-активных соединений или на подложке из полимерной пленки. Несмотря на сравнительно невысокую термическую стабильность, полимерные материалы довольно часто служат матрицей, фиксирующей нанокластеры. В зависимости от того, какие свойства хотят придать конечному продукту, используют либо прозрачный полимер, либо проницаемый, либо электропроводящий и легко перерабатываемый.

Металлические (и полупроводниковые) нанокластеры можно приготовить по-разному: испарением или распылением металлов, восстановлением их солей и другими способами. В одной из первых работ кластеры серебра, золота или палладия размером 1–15 нм были диспергированы в пленку полистирола и полиметилметакрилата в ходе полимеризации жидкого мономера, в который предварительно осаждался металл из паров. Судя по структурным исследованиям, металлические кластеры при этом объединяются в агломераты разной величины – вплоть до нескольких десятков нанометров. Похожую структуру имеют композитные пленки, полученные одновременным осаждением паров металла и плазменной полимеризацией гексаметилдисилазана.

Частицы, характеризующиеся довольно узким распределением по размерам, в основном локализованы в аморфных областях полимера и организованы в сверхрешетку. А это обуславливает многие чрезвычайно важные электрофизические свойства нанокомпозита. Такой способ



имеет целый ряд преимуществ по сравнению с другими: он позволяет получать тонкие пленки, содержащие атомы разных металлов и других веществ (например, фуллерена C_{60}); легко варьировать концентрацию компонентов; создавать нанокомпозиты высокой чистоты.

Нанокомпозиты создают еще несколькими способами. Так, иногда органическую матрицу синтезируют из смеси полимеров или сополимеров с функциональными мономерами, после ее набухания вводят соль металла, которую затем восстанавливают, например, в атмосфере сероводорода. К сожалению, полученные таким образом кластеры довольно сильно различаются по размеру, что значительно снижает ценность метода.

9.4. Молекулярные композиты

В конце 1970-х гг. возникла идея создания молекулярных композитов, построенных из гибкой полимерной матрицы и жестких полимерных волокон. Ожидалось, что по сравнению с традиционными, в этих композиционных материалах не будет внутренних дефектов в усиливающих жестких элементах, проявится больший усиливающий эффект (за счет высокого отношения длины жесткого сегмента к его сечению) и высокая адгезия между матрицей и волокном, и другие преимущества. Все это могло обеспечить существенное улучшение механических и тепловых свойств материала при сохранении его перерабатываемости.

В начале 1980-х гг. молекулярные композиты уже пытались получать, смешивая растворы жесткого и гибкого полимеров (например, полибензо-*бис*-тиазола и полибензимидазола в метансерной кислоте или полиамидимида и полиэфиримида в диметилацетамиде), которые образовывали тройную систему. Оказалось, что при взаимодействии полимерного раствора жестких стержнеобразных молекул и гибкой матрицы происходит микрофазное разделение компонентов. В результате значительно снижается усиливающий эффект по сравнению с системами, в которых жесткие сегменты распределены по всему объему матрицы случайным образом.

Фазовое разделение можно подавить несколькими способами:

– включить в жесткую молекулу гибкие боковые группы, которые дополняли бы по химической структуре функциональные группы в гибком клубке (это обеспечит благоприятную энтропию смешения и



возникновение водородных связей между жесткими и гибкими сегментами);

- повысить энтропию смешения за счет использования близких по химической структуре компонентов;

- синтезировать материалы, в которых жесткие сегменты и гибкая матрица связаны химически.

Интерес к молекулярным композитам чрезвычайно велик, и работы ведутся по разным направлениям: подбору смесей, поиску сополимеров, созданию материалов на основе аморфных и жидкокристаллических полимеров.

Одним из важных направлений является синтез «умных» полимерных наноматериалов. В его основе лежит молекулярное распознавание и упорядочение составляющих элементов с последующей самосборкой функциональных надмолекулярных структур за счет слабых нековалентных взаимодействий – ван-дер-ваальсовых и электростатических сил, водородных связей и т.д.

В живом мире примеров подобной самоорганизации не перечесть: это и вирусы, и рибосомы, и белковые волокна, и мембраны, и ферментные комплексы. Все они не синтезируются целиком, а собираются из макромолекулярных субъединиц. Так, одинаковые белковые молекулы, взаимодействуя между собой за счет слабых сил, образуют геометрически регулярные структуры (спирали, кольца, гексагональные формы), которые упаковываются в плоские слои или трубки.

«Умные» материалы чувствительны к разным внешним воздействиям – химическому составу окружающей среды, изменениям температуры и давления, электрического или магнитного поля и т.д. Следовательно, они могут найти широкое практическое применение.



10. ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ СО СПЕЦИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ

10.1. Композиционные материалы на полимерной основе

Для создания материалов с заданными свойствами базовые полимеры совмещают с другими компонентами. Это основной способ создания полимерных материалов с заданными свойствами.

Содержание добавок в полимерной композиции может изменяться в очень широких пределах. В зависимости от поставленной задачи, вида добавки и природы полимера оно может составлять от долей процента до 95 %.

Введением добавок можно изменять физико-механические, теплофизические, оптические, электрические, фрикционные и другие эксплуатационные характеристики исходного (базового) полимера. Направленное изменение свойств базового полимера достигается путем введения следующих добавок:

- наполнителей – для упрочнения и удешевления материала;
- пластификаторов – для улучшения технологических и эксплуатационных свойств;
- стабилизаторов – для повышения технологической и эксплуатационной стабильности;
- фрикционных и антифрикционных;
- регулирующих теплопроводность и электропроводность;
- антипиренов, снижающих горючесть;
- фунгицидов, повышающих устойчивость к воздействию микроорганизмов;
- антистатиков;
- создающих ячеистую структуру;
- регулирующих оптические свойства.

Выбор тех или иных добавок для создания отвечающей требованиям композиции связан с влиянием этих веществ на ее свойства. Добавки могут присутствовать в полимерной композиции в виде новой фазы или термодинамически совмещаться с полимерной основой, не изменяя ее фазовую структуру. Чаще всего добавки образуют свою собственную фазу, превращая полимерную композицию в гетерофазную систему.

На базе одного полимера можно создать большое количество различных композитов. Их разнообразие определяется химической



природой, размерами, формой и количеством дисперсной фазы, а также характером взаимодействия фаз на границе раздела.

Дисперсная фаза в полимерном композиционном материале может быть твердой (в виде порошка или волокон), жидкой или газообразной. Кроме того, существуют полимерные композиты, представляющие собой смеси термодинамически несовместимых полимеров.

Возможности создания композитов практически неисчерпаемы, поскольку велико число сочетаний, которые можно создать из огромного количества подходящих компонентов. Таким образом, свойства различных композиционных материалов изменяются в зависимости от их состава и структуры в широких пределах, позволяя ученым конструировать их с учетом решаемых задач.

В ряде композиционных материалов на основе металлической и керамической матриц полимер может находиться в дисперсной фазе. Так, при пропитке пористого металлического литья анаэробными мономерными материалами или олигомерными смолами после их полимеризации получают металлополимерные композиционные материалы.

Широко известны композиты, у которых непрерывной фазой является керамика. Пористая керамика, пропитанная термостойкими полимерами, обладает прочностью, стойкостью к удару и термостойкостью. Известны пропитанные полимером бетоны. Пропитанная мономером древесина после его полимеризации также становится композитом с высокими прочностными свойствами, в котором полимер находится в виде дискретной фазы, диспергированной в непрерывной полимерной фазе – целлюлозе, составляющей основу древесины.

Свойства полимерных композитов в значительной мере определяются свойствами полимерной матрицы. Дисперсная фаза оказывает очень большое влияние на свойства полимерных композиционных материалов. Созданием полимерных композитов можно повысить прочность, жесткость, теплостойкость, ударную вязкость, масло- и бензостойкость, улучшить технологичность, снизить плотность и стоимость, изменить другие свойства базового полимера.

Полимерные композиционные материалы являются одним из наиболее важных и широко используемых классов современных конструкционных материалов. Их потребление постоянно растет и составляет в развитых странах более 100 кг в год на каждого жителя. Знание закономерностей влияния добавок позволяет создавать полимерные композиты с заданными свойствами, которых не имеет исходный полимер. Далее рассмотрены способы придания полимерным материалам специальных свойств.



10.2. Снижение горючести полимерных материалов

Горючесть материалов оценивается рядом характеристик: способностью к воспламенению, скоростью горения, составом продуктов горения, интенсивностью выделения тепла и, наконец, составом атмосферы, при которой возможно горение.

Принято подразделять полимерные материалы на негорючие, трудногорючие, трудно- и легковоспламеняющиеся. Коэффициент горючести (K) у таких материалов соответственно составляет: менее 0,1; 0,1–0,5; 0,5–2,1; более 2,1. Чем выше коэффициент горючести, тем более горючим и опасным является полимерный материал. Коэффициент горючести определяется отношением количества тепла, выделившегося при сгорании образца заданной массы, к количеству тепла, подведенного к нему от источника зажигания.

Состав атмосферы, при котором происходит горение, оценивают в первую очередь минимальной мольной концентрацией кислорода, достаточной для поддержания горения подожженного образца материала. Этот показатель называется кислородным индексом (КИ) и имеет для различных полимеров значение от 15 до 95. С увеличением КИ горючесть материала уменьшается.

Особо важны показатели горючести для полимерных материалов, используемых в авиации, судо- и автомобилестроении, на железнодорожном транспорте, в строительстве и на других объектах, связанных с присутствием больших потоков людей или высокой скоростью перемещения объекта в пространстве, что способствует быстрому распространению возгорания и затрудняет ликвидацию пожара.

Снижения горючести полимерных материалов можно достичь двумя путями. Первый заключается в химической модификации полимерной молекулы путем введения в полимерную цепочку некоторых химических элементов, например, хлора, брома, фосфора, азота и др.

Другим способом создания полимерных материалов с пониженной горючестью является создание полимерной композиции, имеющей в своем составе антипирены – различные добавки, понижающие горючесть. Механизм действия антипиренов заключается в выделении при термодеструкции продуктов, препятствующих горению, либо способствующих коксообразованию полимеров.

Широко распространено использование негорючих минеральных добавок, сохраняющих свою устойчивость при температурах вплоть до



1000 °С. К ним относятся оксиды, например, оксид сурьмы Sb_2O_3 , а также силикаты, графит и другие добавки. Кроме того, в качестве минеральных добавок, снижающих горючесть полимеров, используются вещества со сравнительно низкой температурой разложения.

В качестве антипиренов используют также хлор-, бром- и фосфорсодержащие вещества, например, хлорпарафин, гексабромбензол, трикрезилфосфат и др. Использование антипиренов – эффективный способ снижения горючести материалов и изделий на основе полимеров, позволяющий создавать самозатухающие материалы, применение которых возможно и в строительстве, и на транспортных средствах.

10.3. Регулирование фрикционных свойств полимерных материалов

Трение играет огромную роль как в обыденной жизни, так и в работе различных машин и механизмов. Качение автомобильного колеса или хождение человека по земле было бы невозможным, если бы не существовало трения. В то же время существует множество устройств, в которых необходимо уменьшить силу трения и тем самым повысить эксплуатационные характеристики машин. Поэтому перед создателями техники всегда стоят задачи регулирования силы трения, в том числе за счет использования специальных материалов с повышенными фрикционными или антифрикционными свойствами. В процессе трения участвуют два материала: тело и контртело.

С молекулярной точки зрения при трении преодолеваются адгезионные связи, всегда имеющиеся между двумя контактирующими материалами. Сила внешнего трения определяется сопротивлением перемещению относительно друг друга двух тел. Вектор этой силы направлен в сторону, противоположную направлению движения.

Полимеры широко используются в качестве фрикционных и антифрикционных материалов, для чего их свойства регулируют путем введения в композицию специальных добавок. Полимерные материалы отличаются от других материалов относительно быстрым разрушением поверхностного слоя при трении, причем разрушение протекает тем интенсивнее, чем выше температура материала. Полимеры, обладающие высокими антифрикционными свойствами (политетрафторэтилен, полиамид, полиэтилен, полиформальдегид и другие), могут использоваться в узлах трения при низких механических нагрузках.



Обычно для изготовления деталей, работающих в узлах трения, используют полимерные композиционные материалы, в состав которых введены специальные наполнители, обладающие способностью снижать коэффициент трения. Как правило, эти наполнители имеют слоистую структуру. К ним относятся графит, дисульфид молибдена, дисульфид вольфрама и др. Содержание антифрикционных наполнителей в полимерном композиционном материале составляет 2–10 % по массе и при таком количестве мало влияет на остальные свойства полимера. Иногда при создании полимерных композитов с антифрикционными свойствами в них, наряду с вышеуказанными наполнителями, вводят металлические порошки для увеличения теплопроводности материала и улучшения отвода тепла из зоны трения.

Наряду с антифрикционными материалами в технике широко используются и материалы, обладающие высоким коэффициентом трения. Они имеют коэффициент трения в пределах 0,2–0,5 и используются во фрикционных устройствах различных машин и механизмов.

Фрикционные материалы используются в тормозной системе и трансмиссии транспортных средств: из них изготавливают накладки тормозных колодок и диска сцепления. Благодаря фрикционным материалам кинетическая энергия транспортного средства при торможении превращается в тепловую. Выделяющаяся тепловая энергия поглощается металлическими деталями и затем распыляется в атмосферу. Необходимый коэффициент трения легко достижим для многих полимерных материалов.

Наиболее часто для создания фрикционных материалов используются термореактивные полимеры – резины и фенолформальдегидные пластмассы. Эти полимеры обладают относительно высокой теплостойкостью, необходимой эластичностью (для увеличения площади фактического контакта и сцепления двух контактирующих тел), стабильностью коэффициента трения при различных температурах эксплуатации, высокой износостойкостью.

Для получения материалов с высокими фрикционными свойствами в полимерную композицию добавляют оксиды металлов, металлические порошки и проволоку, асбестовые, углеродные и базальтовые волокна. Волокна предназначены для повышения теплостойкости и прочности композиции, металлические наполнители улучшают отвод от нее тепла.



10.4. Регулирование электрических свойств полимерных материалов

Полимеры широко используются в электротехнике, электронных приборах, различном оборудовании, где очень важно иметь материалы с определенными электрическими характеристиками. К таким характеристикам, значение которых бывает необходимо регулировать, относятся электропроводность, электрическая прочность, диэлектрическая проницаемость и др.

Электропроводность является обратной величиной электрического сопротивления, которое зависит от объема ($\gamma_{об}$) и от поверхности ($\gamma_{пов}$) образца полимера. Значения величин удельного электрического сопротивления для некоторых полимеров приведены в табл. 6.

Таблица 6. Значения удельного электрического сопротивления некоторых полимеров

Полимер	Сопротивление	
	объемное $\gamma_{об}$, Ом·м	поверхностное $\gamma_{пов}$, Ом
Полиамид	$10^{11}-10^{13}$	$10^{12}-10^{13}$
Поливинилхлорид	$10^{10}-10^{14}$	$10^{13}-10^{14}$
Полиэтилентерефталат	$10^{13}-10^{14}$	$10^{14}-10^{15}$
Поликарбонат	$10^{14}-10^{15}$	$10^{14}-10^{16}$
Полиэтилен	$10^{14}-10^{15}$	$10^{15}-10^{16}$
Полипропилен	$10^{14}-10^{15}$	$10^{15}-10^{16}$
Полистирол	$10^{14}-10^{16}$	$10^{16}-10^{17}$
Политетрафторэтилен	$10^{15}-10^{17}$	$10^{16}-10^{17}$
Полифениленоксид	$10^{15}-10^{17}$	$10^{16}-10^{17}$
Фенопласты	10^7-10^{11}	$10^{10}-10^{14}$

Наполнители могут влиять на электропроводность по-разному в зависимости от их природы. Высокое содержание электропроводных наполнителей (металлических порошков, графита) позволяет значительно увеличить электропроводность полимерного материала. На основе таких композитов получают, например, электронагреватели сложной геометрической формы.

Каких-либо ограничений для применения полимеров в качестве связующего при создании электропроводных полимерных материалов не существует. Это могут быть жесткие термо- и реактопласты с по-



стоянной формой изделия или резиноподобные материалы с изменяющейся при нагружении формой, т.е. материалы, способные к большим обратимым деформациям. В качестве электропроводных наполнителей используют порошки железа, меди, алюминия, никеля, олова, висмута, кадмия, палладия, а в некоторых случаях – серебра и золота. Размер частиц металла составляет $(1-3) \cdot 10^{-7}$ м. Механизм электропроводности полимеров зависит от содержания металлических частиц, которое может достигать до 90 % об. Широко используют для получения электропроводных полимерных материалов технический углерод и графит – как в виде порошков, так и в виде волокон и тканей. В последнем случае получают электропроводные материалы с высокой прочностью, обладающие анизотропными свойствами.

Электропроводные полимерные материалы широко используются в производстве радиоэкранирующих изделий и оболочек. Радиоэкранирующие свойства таких изделий увеличиваются с ростом электропроводности полимерного материала. Углепластики, обладающие высокой электропроводностью, используются для создания антирадарной авиационной и ракетной техники.

Диэлектрические характеристики полимеров (диэлектрическая проницаемость ϵ , тангенс угла диэлектрических потерь) имеют большое значение. В частности, от них зависит способность материалов к быстрому нагреву в переменном электрическом поле высокой частоты.

Одной из областей применения полимерных материалов с высокими диэлектрическими характеристиками является производство радиопрозрачных материалов для механической защиты радиопередающих устройств. Для этих целей используются стеклопластики на основе различных смол (полиэфирных, эпоксидных, фенолформальдегидных), а также ячеистые полимерные материалы с низкой плотностью, поскольку воздух обладает прекрасными диэлектрическими характеристиками.

10.5. Регулирование теплофизических свойств полимерных материалов

К теплофизическим свойствам относят теплопроводность, теплоемкость, температурные коэффициенты линейного и объемного расширения. Теплофизические свойства полимеров имеют большое



значение, т.к. от них зависят технологические и эксплуатационные свойства материалов.

При создании конструкционных полимерных материалов с заданными свойствами часто возникает задача регулирования теплофизических свойств. Несмотря на то, что теплофизические свойства различных базовых полимеров достаточно близки и отличаются всего в несколько раз, применение добавок позволяет создавать композиционные полимерные материалы, у которых эти свойства отличаются в десятки и сотни раз. Так, теплопроводность полимеров может быть резко уменьшена путем создания ячеистой структуры полимера, т.е. создания газонаполненных материалов. Широко известны и применяются при создании теплоизоляционных материалов в машиностроении и строительстве пенопласты на основе полистирола, поливинилхлорида, полиэтилена, полиуретана и других полимеров.

Увеличение теплопроводности полимеров достигается путем введения в композицию металлических наполнителей (порошкообразных или волокнистых), графита, углеродных тканей и других материалов с высокой тепло- и электропроводностью. Содержание наполнителя для этих целей составляет 40–60 % по объему.



11. МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ УГЛЕРОДНЫМИ ЧАСТИЦАМИ

Благодаря полезным свойствам углерода, наноматериалы на его основе используются в различных инженерных и медицинских разработках. Например, углеродные наночастицы, распределенные в матричных материалах типа эпоксидной смолы, полиуретана, резины, цемента, придают уникальные электрические и магнитные характеристики материалу матрицы, открывая ряд новых и интересных областей применения.

11.1. Модификация полимерных материалов фуллеренами

В последние 10–15 лет успешно развивается новое направление науки о фуллеренах – создание фуллереносодержащих полимеров, объединяющих необычные свойства фуллерена C_{60} с полезными свойствами полимеров.

Существует два метода получения фуллереносодержащих полимеров, приводящих к двум различным типам соответствующих продуктов. Первый метод – реакции фуллерена и его производных с полимерами, в результате чего происходит ковалентное встраивание фуллерена в химическую структуру последних; второй – механическое введение фуллерена в полимеры (допирование), не сопровождающееся образованием между ними ковалентной связи. Первым методом синтезированы фуллереносодержащие полимеры, отличающиеся строением и типом расположения фуллереновых единиц (рис. 23).

К настоящему времени накоплен также значительный экспериментальный материал по влиянию добавок фуллерена, во многих случаях в сверхмалых количествах на свойства полимеров различной природы и самого разного назначения. В результате исследований получен ряд фуллереносодержащих полимеров с улучшенными по сравнению с исходными полимерами свойствами, сохранивших к тому же уникальные свойства фуллерена, а в некоторых экспериментах достигнуто улучшение или придание новых свойств самому фуллерену (в частности, придание или повышение растворимости в различных органических средах).



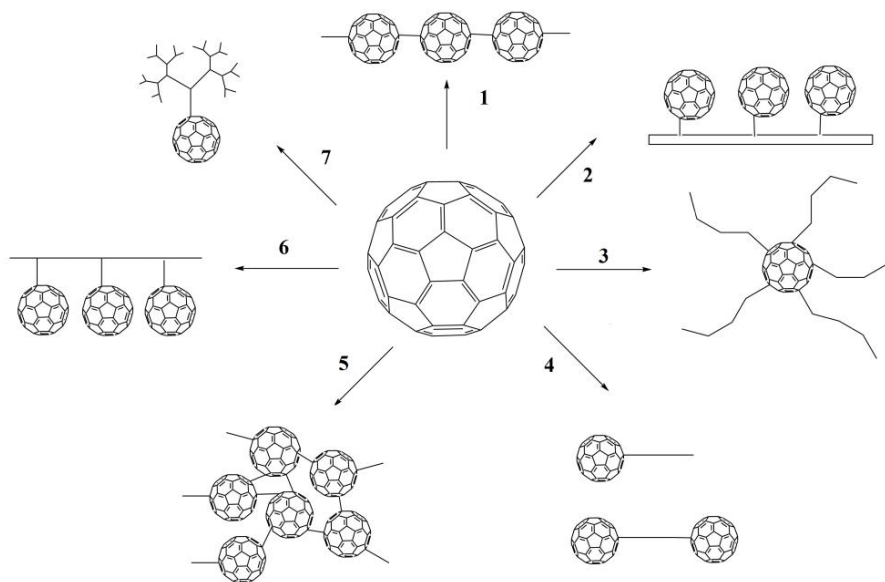


Рис. 23. Фуллереносодержащие полимеры: 1 – полимеры, содержащие фуллерен в основной цепи; 2 – иммобилизованные фуллерены на твердой поверхности; 3 – звездообразные полимеры; 4 – полимеры, содержащие фуллерен на концах цепей; 5 – сетчатые полимеры с фуллереновыми узлами сшивки; 6 – полимеры, содержащие фуллерен в боковых цепях; 7 – дендримеры [1]

Фуллереносодержащие полимеры обоих типов обладают и достоинствами, и недостатками – в зависимости от предполагаемого применения. Так, обладая более определенной и стабильной структурой, полимеры с ковалентно связанным фуллереном синтезируются более сложными методами, чем фуллереносодержащие полимеры второго типа, а характер связей фуллерен–полимер в значительной мере изменяет электронную структуру макромолекул и многие свойства полимеров.

Внимание исследователей к допированию полимеров фуллереном связано с простотой его введения (либо в нативной форме, либо в виде растворов в органических растворителях) и возможностью использования небольших количеств модификатора, что немаловажно в условиях отсутствия широкомасштабного производства и высокой стоимости фуллерена. Кроме того, ожидалось меньшее искажение



электронной структуры, а значит, и свойств фуллереновых молекул в отсутствие ковалентного взаимодействия фуллерен-фрагменты полимерной цепи. При этом в обоих случаях получения фуллереносодержащих полимеров молекулы фуллерена как наночастицы, участвуя в формировании полимерной структуры, через нее будут положительно влиять на свойства образующегося материала.

11.2. Характер связей в полимерах, допированных фуллеренами

С привлечением современных физико-химических методов анализа доказано, что фуллерен сохраняет комплексообразующую способность при добавлении к полимерам. Он образует донорно-акцепторные комплексы с полимерами, различными по строению и структурной организации.

Фуллерен обладает биологической активностью (антивирусные свойства, расщепление ДНК, ингибирование ферментов). Для возможности его использования в медицине и биологии появилась проблема перевода этой не растворимой в воде формы углерода (его растворимость в воде составляет всего $1,3 \cdot 10^{-11}$ мг/мл) в растворимое состояние. Один из путей достижения указанной цели – получение комплексов C_{60} с водорастворимыми полимерами.

В некоторых случаях для определенных практических целей требуется относительно высокое содержание фуллерена в полимере. Существует прием повышения эффективности взаимодействия фуллерен–полимер, заключающийся в использовании дополнительных агентов, обладающих сродством к C_{60} , с известной комплексообразующей способностью по отношению к обоим компонентам системы. При этом образуется тройной комплекс C_{60} –агент–полимер, благодаря чему удается перевести в растворимое состояние значительно большее количество фуллерена.

11.3. Модификация полимерных материалов нанодиамазами

К основным недостаткам термореактивных полимеров, используемых в качестве связующего в волокнистых композиционных материалах, можно отнести хрупкость, низкую ударную прочность и невысокую теплостойкость. Наиболее эффективным методом устранения перечисленных недостатков является введение наночастиц в полимер-



ные связующие. Применение углеродных наномодификаторов сопровождается повышением прочности эпоксиглепластиков при сдвиге, ростом удельной ударной вязкости и теплостойкости. Данные эффекты обусловлены образованием дополнительных узлов сшивки, ограничением подвижности сегментов макромолекул, образованием на поверхности частиц ориентированного слоя полимера.

Существование ненасыщенных связей на поверхности частиц алмаза обеспечивает способность образования различных поверхностных соединений, что создает возможность для усиливающего действия в полимерных материалах. Основной проблемой при модифицировании полимеров традиционными наноалмазами является невозможность прямого введения наночастиц в полимерную матрицу с получением устойчивых в объеме кластеров. Эта проблема существует для целого ряда наноматериалов. Поэтому обычно для введения наночастиц применяют органические растворители, смешивающиеся с эпоксидной основой.

11.4. Модификация полимерных материалов углеродными нанотрубками

Плотность нанотрубок в пять раз меньше, чем у стали, а прочность в десятки раз больше. Поэтому чтобы сделать полимерные материалы более прочными, не увеличивая их веса, следует включать в их состав углеродные нанотрубки (УНТ).

Если между соседними волокнами полимерного материала поместить нанотрубку, связав ее с углеводородными цепочками, то прочность данного участка материала приблизится к прочности нанотрубки (рис. 24). Таким образом, добавка нанотрубок в 0,6 % мас. дает четырехкратное увеличение прочности полимера, а если нанотрубки будут занимать 10 % объема полимера, то смогут увеличить его прочность в несколько раз.

При добавлении УНТ в полимерную матрицу особое внимание следует обращать на их ориентацию. Как правило, УНТ в композитах ориентированы случайным образом и в значительной степени переплетены, что влияет на свойства композиционных материалов.

Для диспергирования нанотрубок обычно используют ультразвуковую обработку в различных растворителях, однако она недостаточно эффективна – либо нанотрубки остаются спутанными, либо, при



длительной обработке, они разламываются на короткие куски, что приводит к образованию дефектов. К тому же трудно сделать армированный композит, используя короткие нанотрубки. Более того, важно получать композиты с однонаправленными нанотрубками. Существуют различные методы текстурирования нанотрубок, например, механическое вытягивание, ориентирование в магнитном поле, использование центрифугирования.

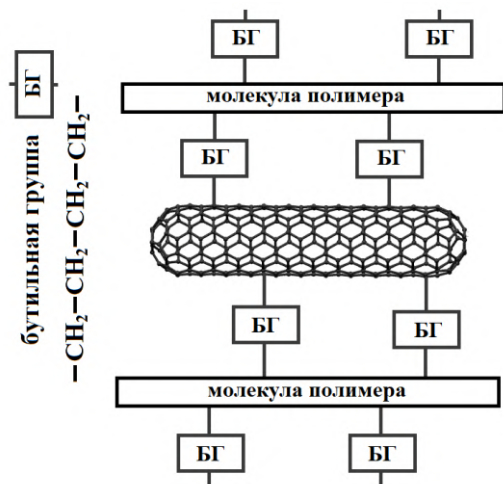


Рис. 24. Схематическое изображение нанотрубки, встроенной между молекулами полимера, соединенной с ними с помощью бутильных групп

Для эффективного текстурирования и разделения требуется определенная вязкость матрицы, которая может быть достигнута при добавлении нужного количества отвердителя. Как и ожидалось, характеристики композита с однонаправленными нанотрубками оказались лучше. Кроме того, обнаружено, что добавление УНТ снижает скорость образования поперечных связей в эпоксидной смоле.

Для повышения прочностных свойств композиционных материалов необходимо добиться хорошего сопряжения между поверхностью УНТ и полимерной матрицей. Это обеспечивает эффективную передачу нагрузки от полимерного материала к нанотрубке и, в конечном счете, приводит к повышению прочностных характеристик композита.



12. ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

Во всем многообразии полимерных материалов особое место занимают органические жидкокристаллические (ЖК) полимеры. Эти полимеры сочетают в себе физико-механические свойства высокомолекулярных соединений (способность к образованию пленок и волокон) с уникальными оптическими свойствами жидких кристаллов. Такие соединения при самоорганизации имеют возможность образовывать различные упорядоченные супрамолекулярные структуры, которые могут быть изменены под воздействием внешних механических и электромагнитных полей, теплового и светового воздействий. Их можно использовать при создании новых фото-, термо- и электроуправляемых материалов с регулируемой структурой и оптическими свойствами.

Развитие информационных технологий вызвало большой интерес мировой науки к созданию новых ЖК-полимеров, которых к настоящему времени синтезировано более десятка тысяч, и их число с каждым годом продолжает увеличиваться.

12.1. Жидкие кристаллы

Жидкие кристаллы в 1888 году открыл австрийский ботаник Фридрих Рейнитцер. Он обнаружил, что у кристаллов сложного эфира холестерина (холестерилбензоата) две точки плавления. При температуре плавления ($T_{пл}$) 145 °С кристаллическое вещество превращалось в мутную, сильно рассеивающую свет жидкость, которая при 179 °С становилась прозрачной. Температуру просветления образца Рейнитцер назвал точкой просветления – $T_{пр}$ (рис. 25). Немецкий физик Отто Леман при помощи поляризационного микроскопа установил, что мутная фаза холестерилбензоата обладает анизотропией. *Анизотропия* (от греч. *анизос* – неравный, *тропос* – направление) – различие физических свойств вещества (оптических, электрических, магнитных, тепловых, механических) в различных направлениях. Все твердые кристаллы анизотропны. Поскольку вещество в мутной фазе было жидкостью, Леман назвал его жидким кристаллом.

Вещества, структура которых в жидком состоянии (в расплаве или растворе) имеет черты, свойственные как жидкости (текучесть, способность к образованию капель), так и кристаллическому телу (анизотропия), называют жидкокристаллическими, или жидкими крис-



таллами. Жидкокристаллические вещества также называют мезоморфными (от греч. *мезос* – промежуточный), а образуемую ими ЖК-фазу – мезофазой.

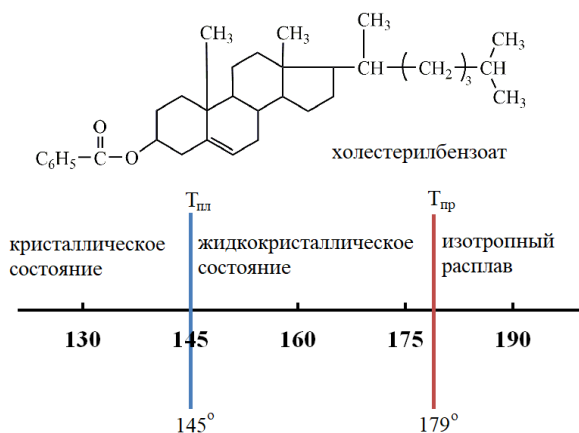


Рис. 25. Холестерилбензоат и диаграмма его состояний

В ЖК-состояние могут переходить вещества, состоящие из асимметричных молекул стержнеобразной формы (каламитики, от греч. *каламис* – тростник), дискообразной (дискотики) и планкообразной (санидики, от греч. *санидис* – планка) формы (рис. 26). Молекулы ЖК-соединений называют мезогенами, а группировки или фрагменты молекул, способствующие формированию ЖК-фазы – мезогенными группами. Из рисунка видно, что среди мезогенных групп чаще всего встречаются бензольные кольца, связанные друг с другом непосредственно или с помощью различных химических группировок.

Жидкокристаллические вещества разделяют на термо- и лиотропные.

Термотропные жидкие кристаллы. Согласно классификации Фриделя, по характеру расположения молекул выделяют три основных типа структур ЖК-соединений: смектический, нематический и холестерический. Эти структуры относятся к термотропным жидким кристаллам. Термотропные ЖК-образуются при термическом воздействии на вещество (нагревании или охлаждении) и существуют в определенном интервале температур и давлений. На рис. 27 представлены схемы расположения стержне- и дискообразных молекул для трех типов структур ЖК-соединений.



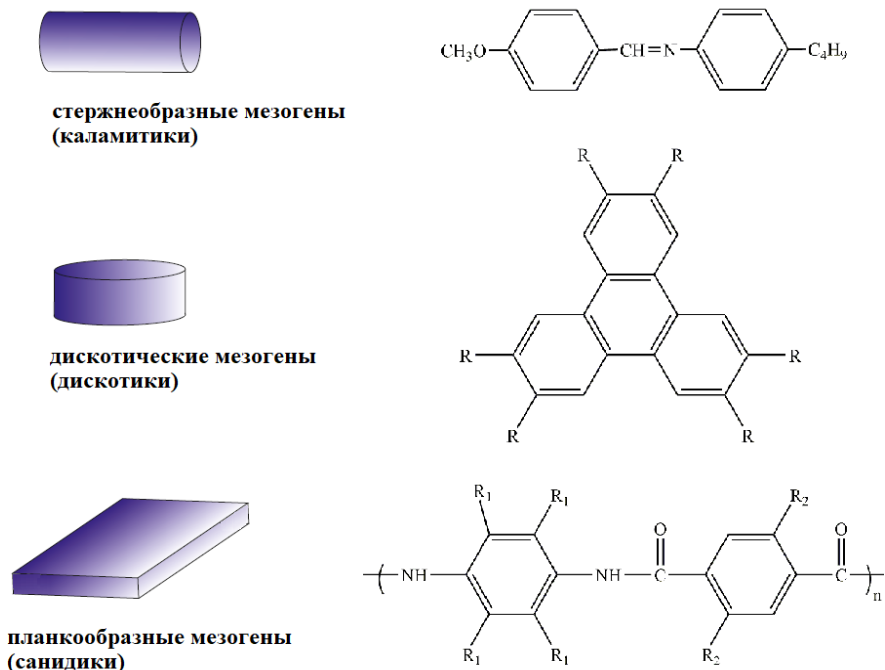


Рис. 26. Типичные примеры химических соединений, образующих жидкокристаллическую фазу

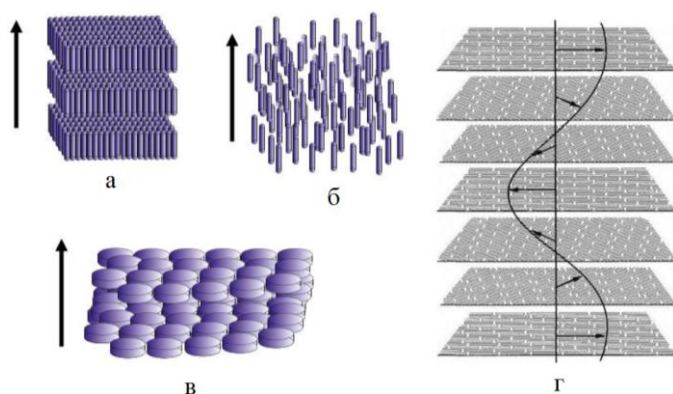


Рис. 27. Расположения стержнеобразных (а–в) и дискообразных (г) молекул для трех типов структур ЖК-соединений: а – смектическая фаза; б – нематическая; в – дискотическая; г – холестерическая



Смектические жидкие кристаллы (смектики) имеют слоистую структуру и близки к истинно кристаллическим телам (рис. 27а). У нематических ЖК нет слоистой структуры, они характеризуются наличием только одномерного ориентационного порядка: длинные оси направлены вдоль одного преимущественного направления (рис. 27б,в). Холестерические ЖК образуются в основном соединениями холестерина и других стероидов, длинные оси молекул которых повернуты друг относительно друга так, что они образуют спирали (рис. 27г).

Лиотропные жидкие кристаллы. Лиотропные ЖК – системы, образующиеся при растворении ряда амфифильных соединений в полярных растворителях. Амфифильные соединения (от греч. *амфи* – с двух концов, *филос* – любящий) – это стержневидные молекулы, содержащие гидрофильные и гидрофобные группы. Примером амфифилов могут служить фосфолипиды. При растворении в воде такие соединения образуют мицеллы (рис. 28а,б). Мицеллы являются структурными элементами, из которых строятся лиотропные ЖК, формируя, например, цилиндрическую или ламеллярную формы (рис. 28в–д).

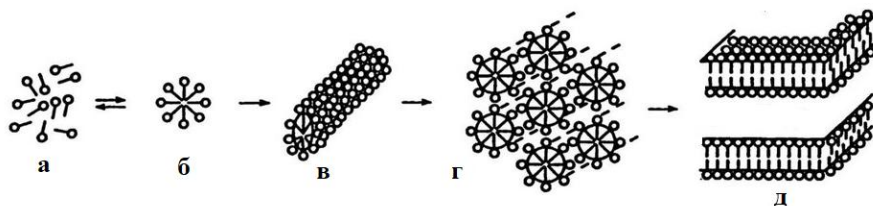


Рис. 28. Лиотропные жидкокристаллические структуры в водных растворах амфифильных соединений: а – амфифильные соединения; б – сферическая мицелла; в – цилиндрическая мицелла; г – гексагональная упаковка цилиндрических мицелл; д – ламеллярный смектический жидкий кристалл

12.2. Жидкокристаллические полимеры

Жидкокристаллические полимеры – это высокомолекулярные соединения, способные при определенных условиях (температуре, давлении, концентрации в растворе) переходить в ЖК-состояние.

Если полимеры переходят в ЖК-состояние при термическом воздействии (нагревании или охлаждении), их называют **термотропными**



ЖК-полимерами. Если ЖК-фаза образуется при растворении полимеров в растворителях, их называют **лиоотропными ЖК-полимерами**.

Макромолекулы полимеров, имея цепное строение, обладают большей гибкостью, в отличие от достаточно жестких молекул жидких кристаллов. В зависимости от гибкости полимеры можно разделить на гибкоцепные (полиэтилен, полипропилен) и жесткоцепные (ароматические полиамиды, полиизоцианаты).

Макромолекулы гибкоцепных полимеров (рис. 29а) в расплавах имеют конформацию статистических клубков, что препятствует образованию мезофазы.

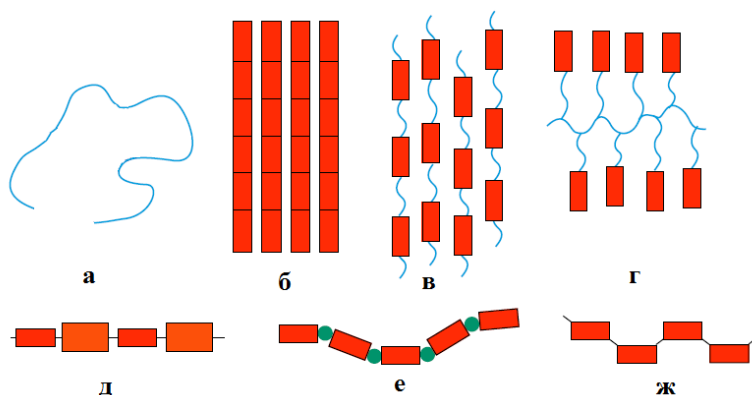


Рис. 29. Схематическое изображение макромолекул с различной гибкостью: а – гибкоцепные; б – жесткоцепные ЖК-полимеры с мезогенными группами и гибкими частями в основной (в) и боковой (г) цепях (гребнеобразные ЖК-полимеры); ЖК-полимеры с объемными заместителями (д), шарнирными атомами (е) и нарушенным линейным строением цепи (ж) [18]

Жесткоцепные полимеры (рис. 29б) удовлетворяют условиям образования лиотропной ЖК-фазы. Они не могут образовывать термотропные ЖК-полимеры, т.к. характеризуются высокими температурами плавления, лежащими в области их химического разложения.

Термотропные ЖК-полимеры могут быть получены химическим связыванием жестких и гибких фрагментов в единую макромолекулу, которая может иметь линейное (рис. 29в) или разветвленное (гребнеобразное) строение (рис. 29г). Гибкие фрагменты понижают жесткость



макромолекул и температуру плавления полимеров. Жесткость полимеров также может быть снижена введением объемных заместителей (рис. 29д), включением «шарнирных» атомов кислорода, серы (рис. 29е) или введением химических групп, способствующих появлению изгибов в цепи (рис. 29ж).

Ученые МГУ (В.П. Шибаев, Я.С. Фрейдзон, Н.А. Платэ) в 1974 году впервые предложили принципы молекулярного дизайна для синтеза гребнеобразных ЖК-полимеров с мезогенными группами в боковых цепях, а первые линейные ЖК-полимеры с мезогенными группами в основных цепях были получены в 1976 году итальянскими учеными А. Сирину и А. Ровьелло.

ЖК-полимеры с мезогенами в основных цепях находят широкое практическое применение. Об этом может свидетельствовать промышленное производство высокопрочных волокон на основе лиотропных растворов ароматических ЖК-полиамидов, таких как терлон и внивлон (Россия), kevlar (США), twaron (Голландия). По сравнению с наиболее прочными нитями из алифатических полиамидов прочность таких волокон выше в 2–2,5 раза, а модуль упругости – в 10–20 раз. По удельной прочности они в 2–4 раза превосходят стальные и стеклянные волокна. Это можно объяснить более совершенной упаковкой макромолекул в ЖК-фазе вследствие формирования упорядоченных областей в процессе формирования и вытяжки волокна.

Среди ЖК-полимерных пластиков наиболее широкое применение получили термотропные ароматические полиэфиры. Благодаря высоким механическим свойствам их называют самоармированными пластиками, что определяется их структурной организацией на стадии формирования из расплава.

Благодаря своим прекрасным физико-механическим свойствам термотропные ЖК-полимеры с мезогенами в основной цепи получили широкое практическое использование в виде конструкционных и армирующих материалов в электронике, авиационной и космической технике, ракетостроении, при создании бронежилетов и др.

12.3. Гребнеобразные жидкокристаллические полимеры

ЖК-полимеры являются объектом пристального внимания мировой науки в области химии и физики полимеров, твердого тела, материаловедения как материалы, одновременно сочетающие в себе свойства не



только макромолекулярных соединений, но и жидких кристаллов. В интервале температур между температурой стеклования и температурой изотропизации ЖК-полимер образует нематическую, смектическую и холестерическую фазы, на которые можно воздействовать с помощью электромагнитных полей. При охлаждении ЖК-полимера ниже температуры стеклования, можно «заморозить» структуру, соответствующую упомянутым фазам, или полученную с помощью электромагнитных полей, сохранив тем самым анизотропные свойства. Это открывает широкие возможности для создания новых материалов с требуемыми оптическими, физико-химическими и механическими свойствами.

Кроме простых структур гребнеобразных ЖК-полимеров (рис. 29г), к настоящему времени получены более сложные по архитектуре ЖК-полимерные системы. Такие гребнеобразные ЖК-сополимеры могут содержать хиральные, мезогенные, фотохромные, реакционноспособные и электроактивные функциональные группы (рис. 30). Основным элементом структуры данного ЖК-полимера являются мезогенные группы, определяющие способность полимера к самоорганизации и формированию ЖК-фазы.



Рис. 30. Схематическое изображение макромолекулы гребнеобразного полимера с функциональными боковыми группами, отвечающими:

- за 1 – оптическую активность; 2 – образование ЖК-фазы;
- 3 – фоточувствительность; 4 – электроактивность;
- 5 – комплексообразование: ионные и водородные связи; взаимодействие с наночастицами

12.4. Структура и свойства жидкокристаллических полимеров

Жидкокристаллические полимеры образуют те же структурные типы мезофаз, что и низкомолекулярные жидкие кристаллы: нематики (рис. 31а), смектики (рис. 31б) и холестерики (рис. 31в).



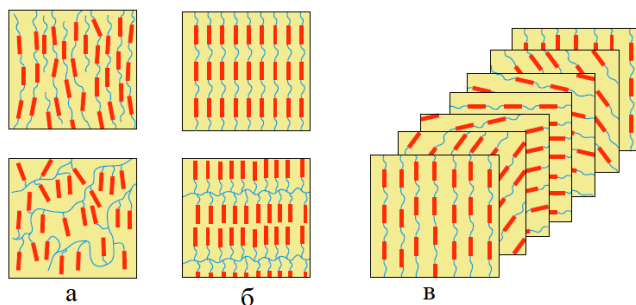


Рис. 31. Расположение молекул в нематических (а), смектических (б), холестерических (в) ЖК-полимерах с мезогенными группами в основных и боковых цепях [18]

Жидкокристаллические полимеры обладают способностью к образованию пленок, стекол, волокон и покрытий, что позволяет изготавливать из них традиционными для полимерных материалов методами различную продукцию, в которой реализуются специфические свойства, присущие ЖК-системам.

Применение ЖК-полимеров основано на использовании их высокоупорядоченной структуры, которая поддается управлению различными методами внешнего воздействия с последующей фиксацией ориентированной структуры в твердом теле. С помощью электрического или магнитного поля, обычно применяемых для ориентации жидких кристаллов, можно ориентировать мезогенные группы в нужном направлении. Это может быть полезным при получении многослойных тонкопленочных материалов с необычными оптическими свойствами.

Высокая степень порядка в структуре термо- и лиотропных ЖК-полимеров используется для получения высокопрочных волокон, пленок и разнообразных изделий из ЖК-полимеров для электронной и радиотехнической промышленности, в виде конструкционных и армирующих материалов в самолетостроении, космической технике, ракетостроении.

12.5. Жидкокристаллические полимеры, содержащие наночастицы

Перспективным является создание гибридных систем ЖК-полимеров, допированных наночастицами разнообразных неорганических соединений, таких как золото, серебро, железо, сульфид цинка, селенид кадмия и т.д.



Синтез композитов на основе ЖК-полимеров, модифицированных наночастицами, открывает новые возможности для разработки материалов с анизотропными свойствами с целью получения электропроводящих и полупроводниковых материалов, а также наноразмерных элементов электроники, например, квантовых точек и одноэлектродных транзисторов и т.п. Создание фотоуправляемых систем с регулируемой флуоресценцией может быть основой увеличения яркости подсветки экранов современных телевизоров, смартфонов и дисплеев электронных устройств.

Одной из основных проблем при создании полимерных ЖК-композитов с наночастицами является равномерное распределение диспергированных наномодификаторов в объеме полимерной матрицы.

Решение многих прикладных задач заключается в нахождении путей контролируемой организации массивов наночастиц в объеме матрицы композита. В качестве «организатора» наночастиц может быть использован ЖК-полимер, не только стабилизируя наночастицы, но и контролируя их локализацию.

12.6. Роль матриц на основе жидкокристаллических полимеров в процессах организации наночастиц

Идея использования ЖК-полимеров в качестве матриц для внедрения наноразмерных частиц (CdSe) впервые была реализована учеными Р.В. Тальрозе, Г.А. Шандрюк, А.С. Мерекаловым, А.М. Шаталовым, О.А. Отмаховой [16].

Методы внедрения наночастиц в полимерную матрицу основаны на двух основных подходах.

1) *Получение дисперсий наночастиц в неполярных растворителях с помощью стабилизирующих агентов* (например, олеиновой кислоты, молекулы которой адсорбируются на поверхности наночастицы, обеспечивая агрегативную и кинетическую устойчивость).

В одном случае функциональные группы, присутствующие в полимере, взаимодействуя с поверхностью наночастиц, будут замещать молекулы стабилизатора соответствующими макромолекулами полимера (рис. 32).



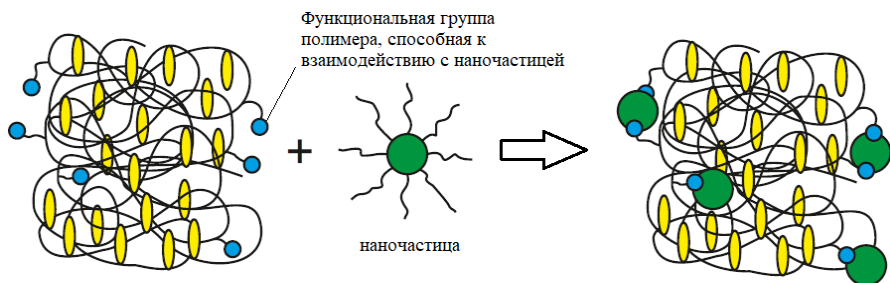


Рис. 32. Замещение молекул стабилизатора на поверхности наночастицы функциональными группами полимера

В другом случае, при способности молекул стабилизатора к взаимодействию с полимерной матрицей, может произойти встраивание наночастиц с оболочкой стабилизатора в полимерную матрицу (рис. 33).

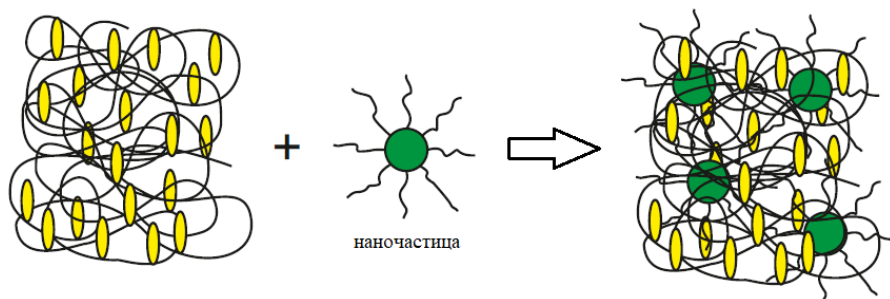


Рис. 33. Встраивание наночастиц с оболочкой стабилизатора в полимерную матрицу

2) Применение анизотропии формы наноразмерных частиц.

В этом случае поле директора жидкого кристалла, взаимодействуя с анизотропными наночастицами, определяет их ориентацию (рис. 34).

Правильный подбор полимера может обеспечить направленное внедрение наночастиц в полимерную матрицу, которое учитывает тип взаимодействия молекул стабилизатора с поверхностью наночастицы и макромолекулами полимера.



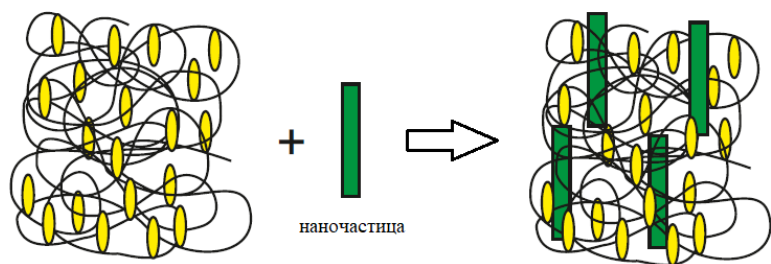


Рис. 34. Ориентация анизотропных наночастиц в поле директора жидкого кристалла

Полимерная матрица, с одной стороны, должна обладать жидкокристаллическими свойствами, а с другой – иметь в своем составе группы, взаимодействующие с поверхностью наночастицы. На рис. 35 показан процесс связывания карбоксильных групп полимеров с поверхностью наночастиц CdSe в условиях замещения молекул олеиновой кислоты, сопровождаемый разрушением циклических ассоциатов групп $-\text{COOH}$. Связь полимерной кислоты с поверхностью квантовой точки имеет ионный характер.

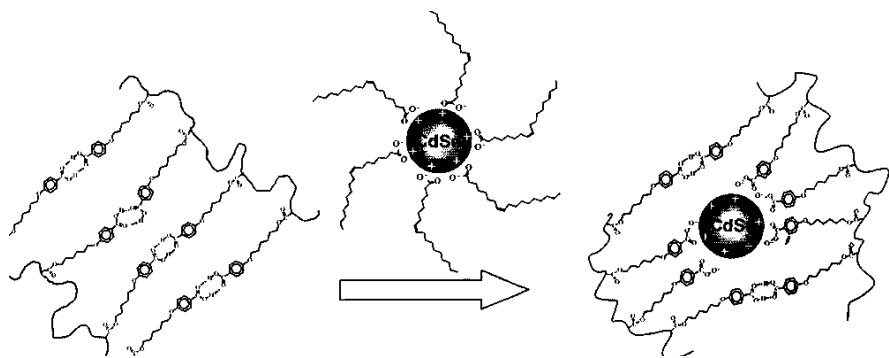


Рис. 35. Связывание карбоксильных групп полимеров с поверхностью наночастиц CdSe

Квантовые точки – это полупроводниковые нанокристаллы на основе Si, CdSe, ZnSe и других наночастиц с размером в диапазоне 2–10 нм, при возбуждении люминесцирующие в видимой области спектра от фиолетового до красного в зависимости от размера частиц.



В результате замещения олеиновой кислоты макромолекулами ЖК-полимера, связанные за счет водородных связей фрагменты алкоксибензойных кислот в боковых группах макромолекул диссоциируют, и карбоксильные группы взаимодействуют с наночастицей CdSe. Учитывая, что группы, связанные водородными связями, локализованы внутри смектических слоев, естественно предположить, что квантовые точки локализуются там же (рис. 36, где d – толщина смектического слоя, D – диаметр квантовой точки). В результате образуются структуры типа бусинок, нанизанных на нитку, локализованных внутри слоев, которые располагаются параллельно плоскости пленки в результате ее растяжения. За счет нековалентного (ионного) взаимодействия с полимером, наночастицы в слоях организованы в соответствии со структурой полимерной матрицы.

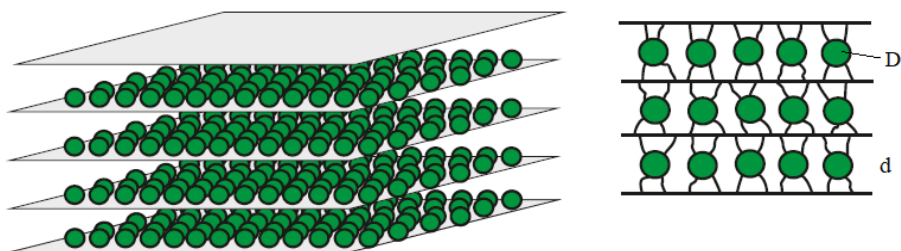


Рис. 36. Структура жидкокристаллического полимера с внедренными наночастицами

Подобные нанокомпозиты могут быть основой для создания новых материалов для нанофотоники. Так, нанокомпозиты, в структуре которых присутствуют неорганические квантовые центры, организованные в полимерной ЖК-матрице, могут обеспечить рост эффективности фотоиндуцируемых процессов, подстройку фотоотклика в широком диапазоне спектра, а также увеличение подвижности носителей, необходимое для решения различного рода оптоэлектронных задач. Пространственная организация наночастиц, имеющих различное химическое строение и свойства, в анизотропной матрице при условии применения основных принципов упорядоченных структур ЖК-фаз может быть использована в качестве основы для создания многофункциональных оптических сред.



БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бадамшина, Э.Р. Модификация свойств полимеров путем допирования фуллереном C_{60} / Э.Р. Бадамшина, М.П. Гафурова // Высокомолек. соед. А. – 2008. – Т. 50. – № 8. – С. 1572–1584.
2. Бобович, Б.Б. Неметаллические конструкционные материалы / Б. Б. Бобович. – М.: МГИУ, 2009. – 383 с.
3. Физическая химия: учебное пособие / Г.В. Булидорова [и др.]. – Казань: КНИТУ, 2012. – 392 с.
4. Ковшов, А.Н. Основы нанотехнологии в технике / А.Н. Ковшов, Ю.Ф. Назаров, И.М. Ибрагимов. – М.: Академия, 2009. – 240 с.
5. Коноплева, А.А. Основы химии и физики полимеров: индивидуальные задания для самостоятельной работы студентов / А.А. Коноплева, С.А. Богданова, Д.М. Торсуев. – Казань: КГТУ, 2009. – 28 с.
6. Физикохимия полимеров / А.М. Кочнев [и др.]. – Казань: ФЭН, 2003. – 512 с.
7. Практикум по физикохимии растворов и дисперсий полимеров / С.В. Крупин [и др.]. – Казань: КГТУ, 2003. – 154 с.
8. Современные проблемы нанотехнологии / А.А. Попович [и др.]. – М.: Проспект, 2015. – 406 с.
9. Припадчев, А.Д. Конструирование узлов летательных аппаратов / А.Д. Припадчев. – Оренбург: Оренбургский гос. ун-т, 2013. – 144 с.
10. Рамбиди, Н.Г. Структура полимеров – от молекул до наноансамблей / Н.Г. Рамбиди. – Долгопрудный: Интеллект, 2009. – 264 с.
11. Семчиков, Ю.Д. Высокомолекулярные соединения / Ю.Д. Семчиков. – М.: Академия, 2006. – 368 с.
12. Сергеев, Г.Б. Нанохимия / Г.Б. Сергеев. – М.: Университет, 2006. – 336 с.
13. Солнцев, Ю.П. Нанотехнологии и специальные материалы / Ю.П. Солнцев, Е.И. Пряхин. – СПб.: Химиздат, 2007. – 176 с.
14. Сутягин, В.М. Химия и физика полимеров / В.М. Сутягин, Л.И. Бондалетова. – Томск: Томский политехн. ун-т, 2003. – 208 с.
15. Томилин, М.Г. Свойства жидкокристаллических материалов / М.Г. Томилин, С.М. Пестов. – СПб.: Политехника, 2005. – 296 с.



16. Наноккомпозиты на основе ЖК-полимеров и неорганических наночастиц / А.М. Шаталова [и др.] // Жидкие кристаллы и их практ. использование. – 2015. – Т. 15. – № 3. – С. 41–51.

17. Шибаев, В.П. Необычные кристаллы или загадочные жидкости / В.П. Шибаев // Соросовский образовательный журн. – 1996. – № 11. – С. 34–46.

18. Шибаев, В.П. Жидкокристаллические полимеры / В.П. Шибаев // Соросовский образовательный журн. – 1997. – № 6. – С. 40–48.

19. Шибаев, В.П. Жидкокристаллические полимеры – прошлое, настоящее, будущее / В.П. Шибаев // Высокомолек. соедин. – 2009. – Т. 51. – № 11. – С. 1863–1929.

20. Шибаев, В.П. Жидкокристаллические полимеры: тенденции развития и фотоуправляемые материалы / В.П. Шибаев, А.Ю. Бобровский // Успехи химии. – 2017. – Т. 86. – № 11. – С. 1024–1072.



СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРНОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВ	5
1.1. Основные понятия	5
1.2. Основные отличия высокомолекулярных соединений от низкомолекулярных веществ	7
2. НОМЕНКЛАТУРА И КЛАССИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ	11
2.1. Тривиальная, рациональная и систематическая номенклатуры полимеров	11
2.2. Классификация полимеров	12
3. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ	22
3.1. Типы мономеров	22
3.2. Методы полимеризации	23
3.2.1. Цепная полимеризация	23
3.2.2. Ступенчатая полимеризация	28
3.3. Поликонденсация	29
3.3.1. Образование линейных полимеров реакцией поликонденсации	29
3.3.2. Образование сшитых полимеров реакцией поликонденсации	30
3.4. Технические способы синтеза полимеров	32
4. СТРУКТУРА ПОЛИМЕРОВ	34
4.1. Гибкость цепи полимера	34
4.2. Кристаллические и аморфные структуры полимеров	38
5. ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ПОЛИМЕРАХ	43
5.1. Фазовые переходы в кристаллических и аморфных полимерах	43
5.2. Термомеханические кривые	44
5.3. Типы деформаций	47
6. ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ И ИХ РАСТВОРЫ	48



7. ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ И ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ	52
7.1. Полимерные наноккомпозиты: определение и особенности	52
7.2. Синтез матричного полимера в присутствии наночастиц	54
7.3. Образование наночастиц непосредственно в объеме полимера ...	55
8. ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ КАК ГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ.....	57
8.1. Упорядоченность внутренней структуры полимерного наноккомпозита	57
8.2. Конструкционные наноматериалы.....	57
9. НАНОКОМПОЗИТЫ ИЗ КЕРАМИКИ И ПОЛИМЕРОВ	63
9.1. Материалы с сетчатой структурой.....	63
9.2. Слоистые наноккомпозиты.....	64
9.3. Наноккомпозиты, содержащие металлы или полупроводники	65
9.4. Молекулярные композиты.....	67
10. ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ СО СПЕЦИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ	69
10.1. Композиционные материалы на полимерной основе.....	69
10.2. Снижение горючести полимерных материалов.....	71
10.3. Регулирование фрикционных свойств полимерных материалов.....	72
10.4. Регулирование электрических свойств полимерных материалов.....	74
10.5. Регулирование теплофизических свойств полимерных материалов.....	75
11. МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НАНОЧАСТИЦАМИ	77
11.1. Модификация полимерных материалов фуллеренами	77
11.2. Характер связей в полимерах, допированных фуллеренами.....	79
11.3. Модификация полимерных материалов нанодиамазми	79
11.4. Модификация полимерных материалов углеродными нанотрубками	80



12. ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ.....	82
12.1. Жидкие кристаллы.....	82
12.2. Жидкокристаллические полимеры	85
12.3. Гребнеобразные жидкокристаллические полимеры	87
12.4. Структура и свойства жидкокристаллических полимеров	88
12.5. Жидкокристаллические полимеры, содержащие наночастицы ..	89
12.6. Роль матриц на основе жидкокристаллических полимеров в процессах организации наночастиц	90
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	94



УЧЕБНОЕ ИЗДАНИЕ

*Алевтина Александровна Коноплева
Азат Рустэмович Гатауллин
Юрий Геннадьевич Галяметдинов*

ФИЗИКОХИМИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ
ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Редактор Е. И. Шевченко



Подписано в печать 31.10.2018

Бумага офсетная

6,25 уч.-изд. л.

Печать ризографическая

Тираж 100 экз.

Формат 60×84 1/16

5,81 усл. печ. л.

Заказ 193/18

Издательство Казанского национального исследовательского
технологического университета

Отпечатано в офсетной лаборатории Казанского национального
исследовательского технологического университета

420015, Казань, К. Маркса, 68

