В.В. Киреев

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ, ОТНОСЯЩИЕСЯ К ПОЛИМЕРАМ

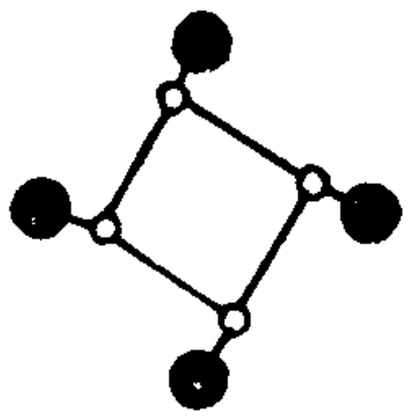
	Термин	Определение
	ПЕРВИЧНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ	
1	ПОЛИМЕР	Вещество, состоящее из молекул, характеризующихся многократным повторением одного или более типов атомов или групп атомов (составных звеньев) , соединенных между собой в количестве, достаточном для проявления комплекса свойств, который остается практически неизменным при добавлении или удалении одного или нескольких составных звеньев
2	ОЛИГОМЕР	Вещество, состоящее из молекул, содержащих некоторое количество одного или более типов атомов или групп атомов (звеньев) , соединенных повторяющимся образом друг с другом. Физические свойства олигомера изменяются при добавлении или удалении одного или нескольких составных звеньев его молекулы
3	СОСТАВНОЕ ЗВЕНО	Атом или группа атомов, входящих в состав цепи молекулы олигомера или полимера
	ВТОРИЧНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ	
4	МОНОМЕР	Вещество, состоящее из молекул, каждая из которых может образовать одно или несколько составных звеньев
5	ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ	Процесс превращения мономеров или смеси мономеров в полимер
6	ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ	Процесс превращения мономера или смеси мономеров в олигомер
	ПРОИЗВОДСТВЕННЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ	
7	МОНОМЕРНОЕ ЗВЕНО	Наибольшее составное звено, которое образует одна молекула мономера в процессе полимеризации
8	СОСТАВНОЕ ПОВТОРЯЮЩЕЕСЯ ЗВЕНО	Наименьшее составное звено, повторением которого может быть описано строение регулярного полимера
9	СТЕПЕНЬ (КОЭФФИЦИЕНТ) ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МОЛЕКУЛЫ ПОЛИМЕРА	Число мономерных звеньев в молекуле полимера
10	СТЕПЕНЬ (КОЭФФИЦИЕНТ) ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОЛИМЕРА	Среднее значение степени полимеризации молекул полимера
11	АДДИЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ	Полимеризация с участием повторяющегося процесса присоединения
12	КОНДЕНСАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ (ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ)	Процесс образования полимера путем многократно повторенной конденсации
13	РЕГУЛЯРНЫЙ ПОЛИМЕР	Полимер, строение молекул которого может быть описано единственно возможной последовательностью составных звеньев только одного типа.
14	НЕРЕГУЛЯРНЫЙ ПОЛИМЕР	Полимер, строение молекул которого не может может быть описано единственно возможной последовательностью составных звеньев только одного типа.

ОБЩАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

Ступени деления		Классификационный признак	Примеры деления по классификационному признаку
I	(КЛАСС)	По однородности элементного состава основной цепи макромолекул	Гомоцепные и гетероцепные полимеры
II	(ПОДКЛАСС)	По виду химических элементов в основной цепи	Полимеры, содержащие в цепи: одинарные, двойные и тройные связи, ациклические, ароматические, гетероциклические группировки и т.п.
III	(ГРУППА)	По характеру химических связей в основной цепи макромолекул	Гомоцепные: углеродцепные (карбоцепные), кремнийцепные (полисиланы) германийцепные (полигерманы), серацепные (полисера) и т.п. Гетероцепные: оксикарбоцепные, азоткарбоцепные, кремнийкарбоцепные, азоткремнийцепные, серакремнейцепные, оксиалюминийцепные и т.д.
IV	(ПОДГРУППА)	По типу заместителей у элементов основной цепи макромолекул	Полианы (карбоцепные полимеры, содержащие только одинарные связи в основной цепи): полиолефины (атомы Н или алкильные группы в качестве боковых заместителей); галогеносодержащие полианы Полифосфазены: полигалогенфосфазены, полиорганоксифосфазены
V	(ВИД)	По структурной формуле составного повторяющегося звена	Галогеносодержащие полианы: поливинилхлорид, поливинилиденхлорид, тетрафторэтилен Полеолефины: полиэтилен, полипропилен, полиизобутилен Полидиорганосилоксаны: полидиметилсилоксан, полиметилтрифторфенилсилоксан, полифенил-β-цианэтилсилоксан Полиамиды: полигексаметиладипамид, поли-*n*-фениленгрифталамид и т.п. Полидиорганосиланы: полидиметилсилан, полиметилциклогексилсилан и т.п.

В. В. Киреев

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ



Рекомендовано Комитетом по высшей школе Министерства науки, высшей школы и технической политики Российской Федерации в качестве учебника для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности «Химическая технология высокомолекулярных соединений»

Москва
«Высшая школа» 1992

ББК 24.7
К43
УДК 541.6

Рецензенты: кафедра химии и физики полимеров Московского института тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова (зав. кафедрой проф. В. А. Шершнев); проф. И. М. Паписов (Московский автомобильно-дорожный институт)

Киреев В. В.

К43 Высокомолекулярные соединения: Учеб. для вузов по спец. «Хим. технол. высокомолекуляр. соединений».— М.: Высш. шк., 1992. — 512 с.

ISBN 5-06-000667-0

В учебнике описаны номенклатура и классификация высокомолекулярных соединений, особенности строения макромолекул, а также специфика свойств их растворов. Изложены основные закономерности синтеза высокомолекулярных соединений реакциями цепной и ступенчатой полимеризации и полимераналогичных превращений. Рассмотрены современные представления о фазовых и физических состояниях высокомолекулярных соединений.

К $\frac{1706000000(4309000000)-117}{001(01)-92}$ **100—91**

ББК 24.7

547

ISBN 5-06-000667-0

© В. В. Киреев, 1992

ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебник предназначен для студентов специальности 25.05 — «Химическая технология высокомолекулярных соединений» и соответствует утвержденной программе курса «Химия и физика полимеров».

Построение учебника отражает сложившуюся в последние десятилетия на полимерных специальностях химико-технологических вузов страны структуру курса «Химия и физика полимеров», которая делает возможным использование предыдущего материала при последующем изложении. Например, часть «Физическая химия полимеров», в которой рассмотрены свойства растворов полимеров, предшествует разделам, где изложены основные закономерности синтеза высокомолекулярных соединений, их химических превращений.

Материал учебника базируется на цикле общенаучных и общехимических дисциплин, в частности математике, физике, органической, физической и коллоидной химии. Химия и физика полимеров, в свою очередь, являются тем специальным фундаментальным курсом, на котором основано последующее изучение студентами общей технологии производства полимеров, технологии пластических масс, технологии полимерных пленкообразующих материалов, технологии синтетического каучука и др.

Учебник создан на основе лекций, которые автор около 30 лет читает в Московском химико-технологическом институте им. Д. И. Менделеева и в Московском институте тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова. Структура и содержание курса «Химия и физика полимеров» в настоящем виде оформились в результате многочисленных обсуждений с коллегами автора, а также в результате обобщения опыта преподавания этой дисциплины на ряде кафедр.

При написании учебника автор руководствовался основной тенденцией — максимальное повышение творческого начала в процессе обучения, одним из элементов которого является самостоятельная работа студентов. Автор считает малоэффективной принятую в ряде учебников форму контроля в виде вопросов и упражнений

в конце разделов: она «работает» только первые 1—3 года после выхода книги. Поэтому настоящий учебник лучше рассматривать как источник информации об основных закономерностях процессов образования полимеров и взаимосвязях их свойств со строением. Параллельно с работой над учебником автор вместе с коллегами начал работу по созданию программированной системы контроля знаний и программированной системы обучения по курсу «Химия и физика полимеров». Поскольку эта работа проводится под эгидой НИИ высшей школы Гособразования СССР, можно надеяться, что вскоре после выхода в свет настоящего учебника заинтересованные кафедры химико-технологических и политехнических вузов страны смогут приобрести в МХТИ им. Д. И. Менделеева программы автоматизированного контроля и обучения, созданные на основе настоящего учебника и ориентированные на использование персональных ЭВМ.

Автор не теряет надежды на то, что эта книга может оказаться полезной не только студентам, обучающимся по смежным специальностям полимерного профиля, но и аспирантам и научным сотрудникам вузов и научно-исследовательских учреждений, инженерно-техническим работникам отраслей промышленности, производящих или потребляющих полимеры и материалы на их основе.

Считаю приятной обязанностью выразить свою искреннюю благодарность всем тем, кто был инициатором написания этой книги, кто помогал при написании рукописи и высказывал критические замечания по ее содержанию. Полагая учебник далеким от совершенства, автор с благодарностью примет все советы и пожелания.

Автор

I

часть

ВВЕДЕНИЕ

Глава 1

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

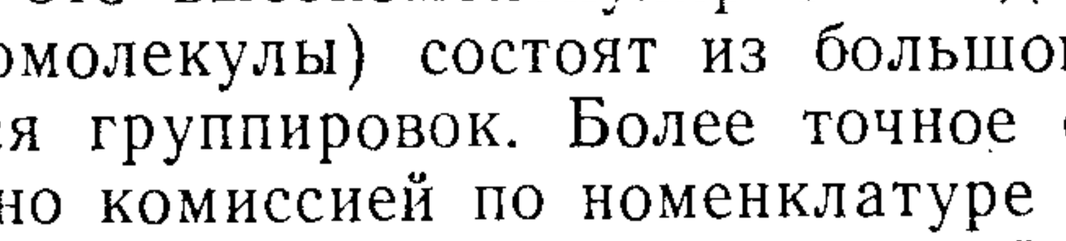
§ 1. Некоторые понятия и термины

Высокомолекулярные соединения (ВМС) — вещества, состоящие из молекул больших размеров, большой молекулярной массы. Подавляющую часть ВМС составляют полимеры, хотя достаточно высокую молекулярную массу (более 1000) могут иметь и молекулы веществ неполимерной природы, например сложные производные сахаров (китайский и турецкий таннины). В настоящем учебнике рассмотрены ВМС только полимерной природы.

Полимер — это высокомолекулярное соединение, молекулы которого (макромолекулы) состоят из большого числа одинаковых повторяющихся группировок. Более точное определение термина «полимер» дано комиссией по номенклатуре полимеров Международного союза теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) в 1974 г. Основные понятия и термины, относящиеся к полимерам, приведены на 2-м форзаце.

Как видно, рекомендованное ИЮПАК определение «полимер» во многом близко к определению высокомолекулярного соединения, но содержит важное понятие перехода количественных изменений в структуре макромолекулы в качественно новые изменения.

На примере карбоцепного полимера



(A)

рассмотрим некоторые из приведенных в табл. I-1 понятий и определений. Приняв $X=Y=H$ и $R=CH_3$, получим ряд гомологов,

которые могут быть образованы при олигомеризации или полимеризации мономера пропилена:

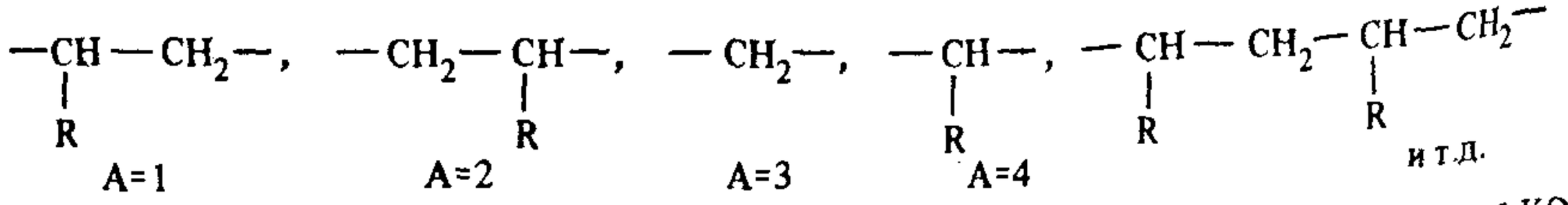
$$(n+2)CH_3CH{=}CH_2 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2-\left[-CHCH_2-\right]-CHCH_3 \qquad (A')$$

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

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

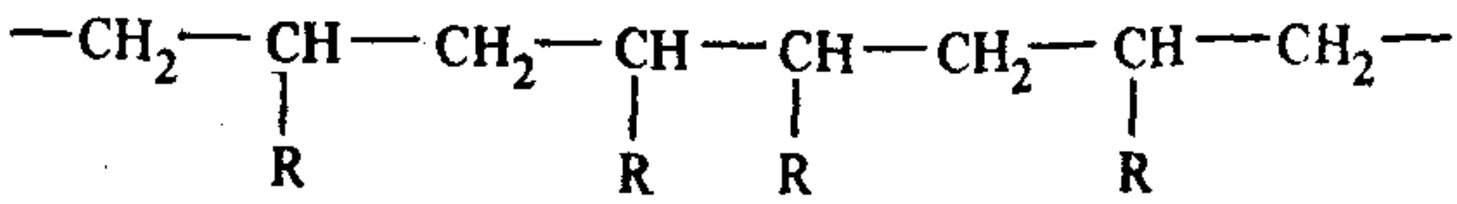
Определенной границы между индивидуальными химическими веществами и олигомерами не существует. Например, соединение A с $n=5$ и $X=Y=H$ — 2,4,6,8,10,12-пентаметилпентадекан можно считать олигомером пропилена, но кроме олигомеризации пропилена оно может быть получено и другими методами (восстановлением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

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



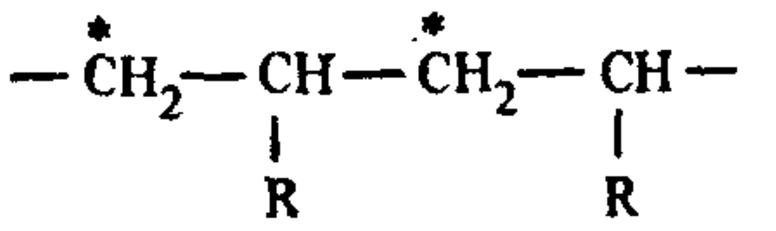
Все эти фрагменты являются составными звеньями, но только два первых — наименьшие, с помощью которых можно полностью описать полимерную цепь. Звенья А-1 и А-2 являются *составными повторяющимися звеньями* макромолекулы.

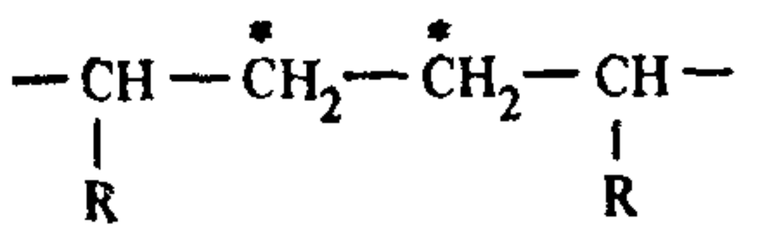
Полимер типа А, состоящий из последовательности только звеньев А-1 или А-2, представляет собой *регулярный полимер.* Если же звенья А-1 и А-2 соединены в цепь случайным образом,

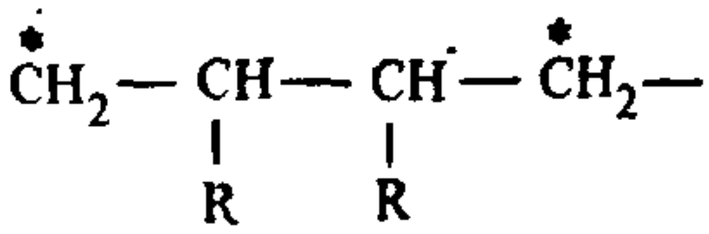


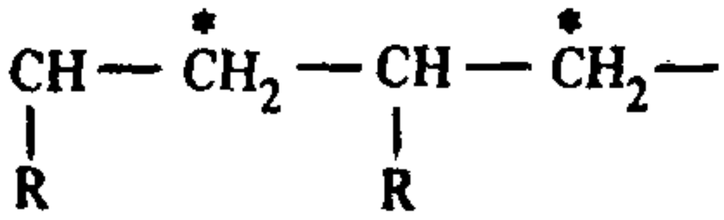
то такой полимер является *нерегулярным.*

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


(А-5) — "голова к хвосту"


(А-6) —"голова к голове"

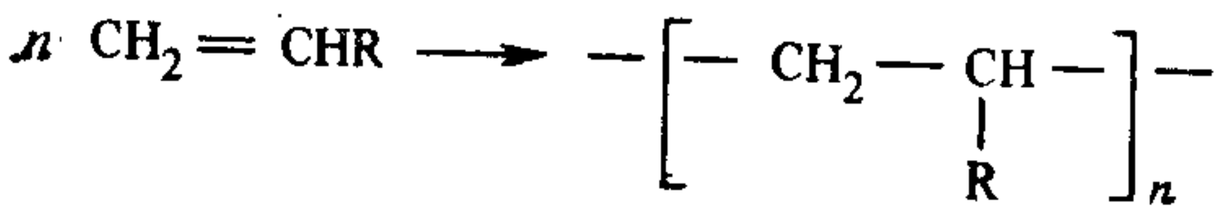

(А-7) — "хвост к хвосту"


(А-8) — "хвост к голове"

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

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

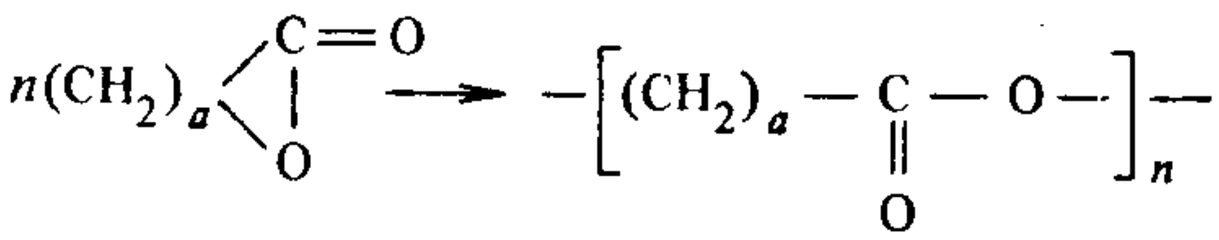
Так, в случае макромолекулы (А) мономерным звеном исходя из схемы реакции полимеризации



является звено $-CH_2-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}-$. **Если неизвестен характер сосди-**

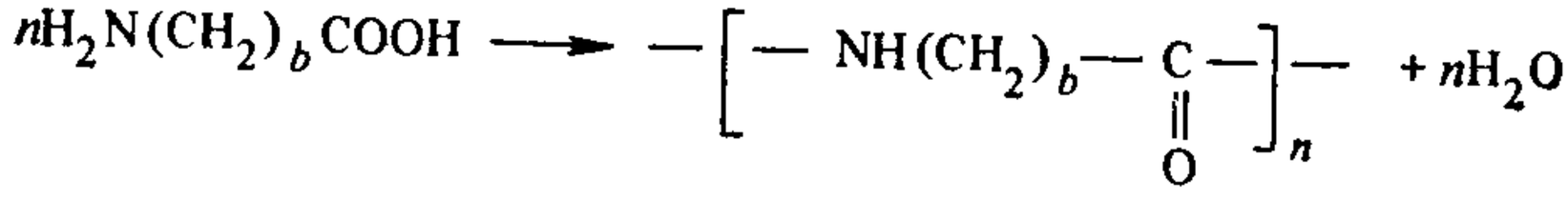
нения этих звеньев в цепи («голова к голове», «голова к хвосту» и т. д.), т. е. невозможно точно определить составное повторяющееся звено, то написание формулы полимера в виде *n* раз повторяющегося мономерного звена является единственной возможностью его идентификации, хотя и не однозначной. Например, в случае белков (полипептидов) строение их молекулы представляют общей формулой $-[-NHCH(R)CO-]_n-$. В случае, когда R имеет одно строго определенное значение, можно определить составное повторяющееся звено и описать строение цепи полимера. Так, при $R=CH_3$ указанной формуле соответствует полипептид — поли-α-аланин. Однако большинство природных белков содержит остатки 23 аминокислот в характерном для каждого белка порядке, и написание их общей формулы $-[-NH-CH(R)-CO-]_n-$ является условным, так как значения R различны, а вариантов сочетания мономерных остатков $-NHCH(R)CO-$ бесчисленное множество. В настоящее время расшифрована структура ряда простейших белков — инсулина, рибонуклеазы, миоглобина и некоторых других.

При полимеризации циклического эфира



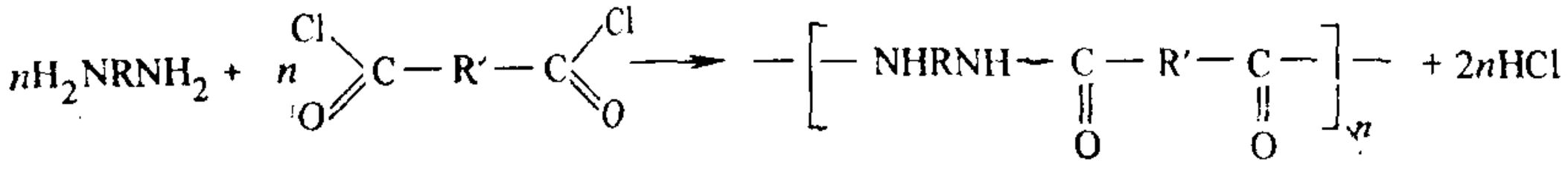
мономерное звено цепи образующегося полимера также совпадает с составным повторяющимся звеном и по химическому составу соответствует составу исходного мономера.

При поликонденсации аминокарбоновой кислоты

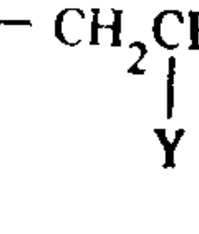


мономерное звено также совпадает с составным повторяющимся звеном цепи, но по химическому составу отличается от исходного мономера.

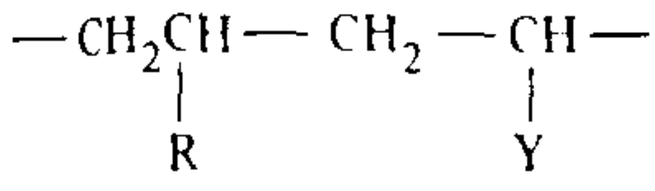
Поликонденсацией молекул двух мономеров



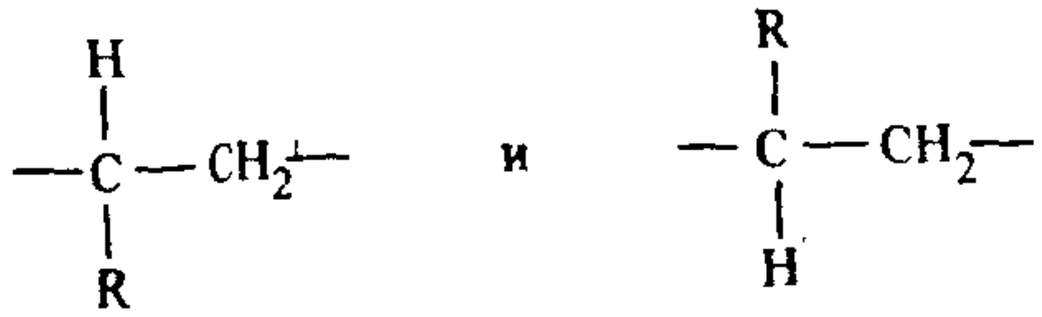
получают макромолекулы регулярно построенного полимера, содержащего составные звенья двух типов (—NHRNH— и —COR′CO—), вместе образующих составное повторяющееся звено, построенное из двух различных мономерных звеньев.

Если цепь построена из составных звеньев и  ,

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



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

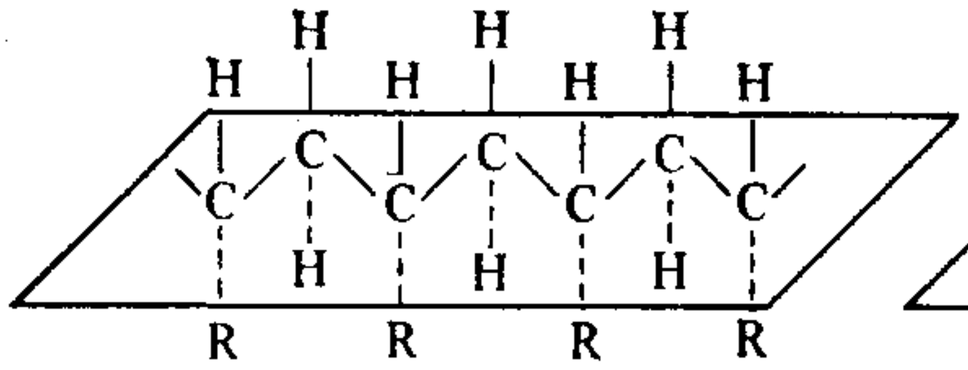


(A-1c) (A-1c′)

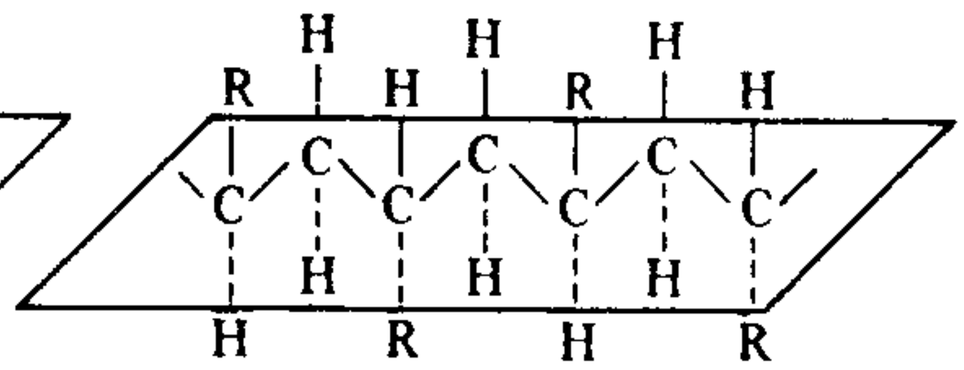
Эти два конфигурационных основных звена энантиомерны друг другу, т. е. одно является зеркальным отображением другого в плоскости, проходящей через связи, образующие основную цепь.

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

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



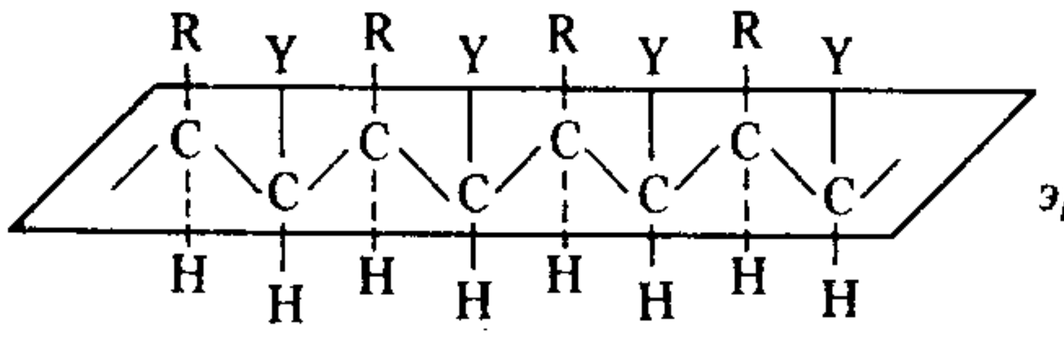
изотактический полимер



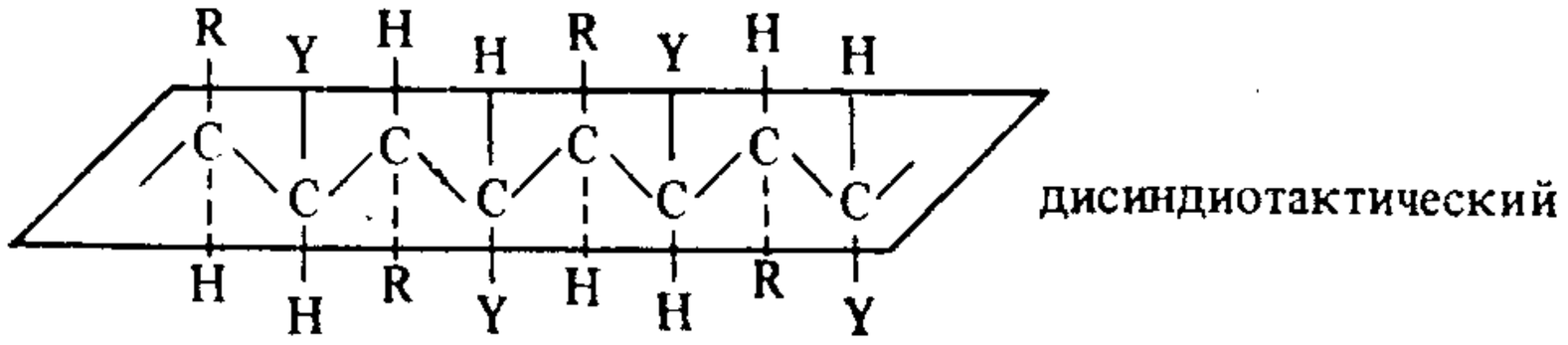
синдиотактический полимер

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

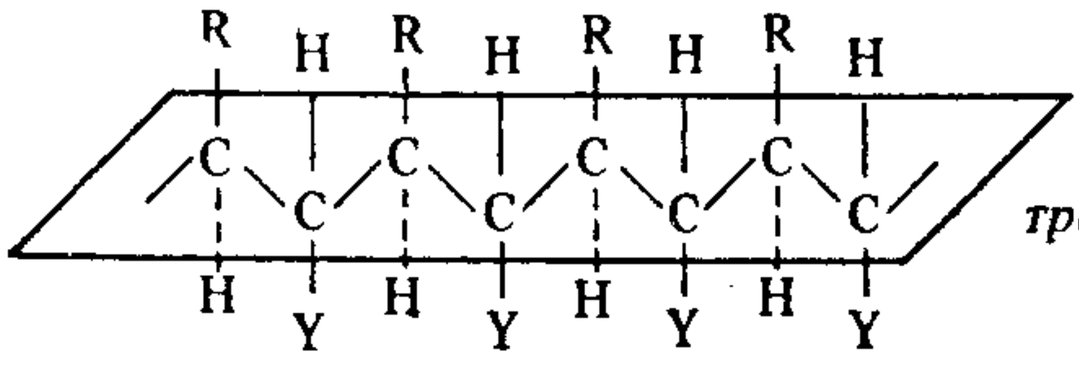
В этом случае возможно образование трех типов стереорегулярных полимеров: *эритро-* и *трео*-диизотактических и дисиндиотактического, схематическое строение которых представлено ниже:



эритро-диизотактический

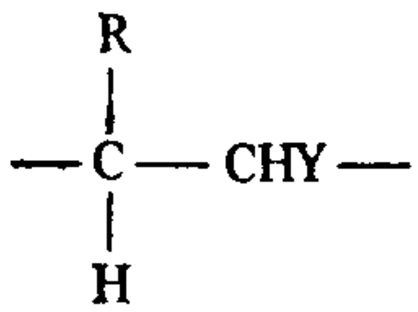


дисиндиотактический

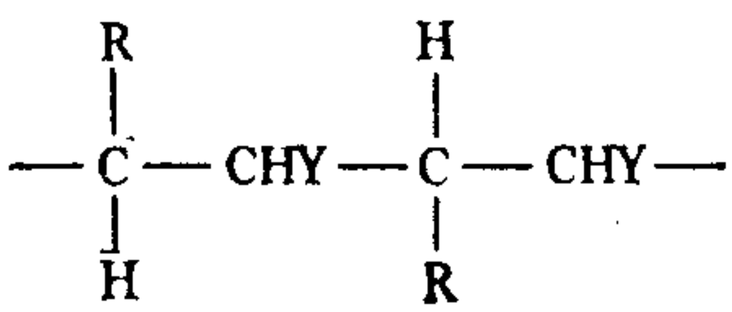


трео-диизотактический

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



Б-1



Б-2

Полимеры, построенные из повторяющихся конфигурационных звеньев Б-1, являются изотактическими, а из звеньев Б-2 — син-

диотактическими, но оба они не являются стереорегулярными, так как конфигурация асимметрического центра —CHY— не определена. Следовательно, стереорегулярный полимер всегда является тактическим, но тактический — не всегда стереорегулярен, так как в тактическом полимере не обязательно знание конфигурации всех центров стереоизомерии.

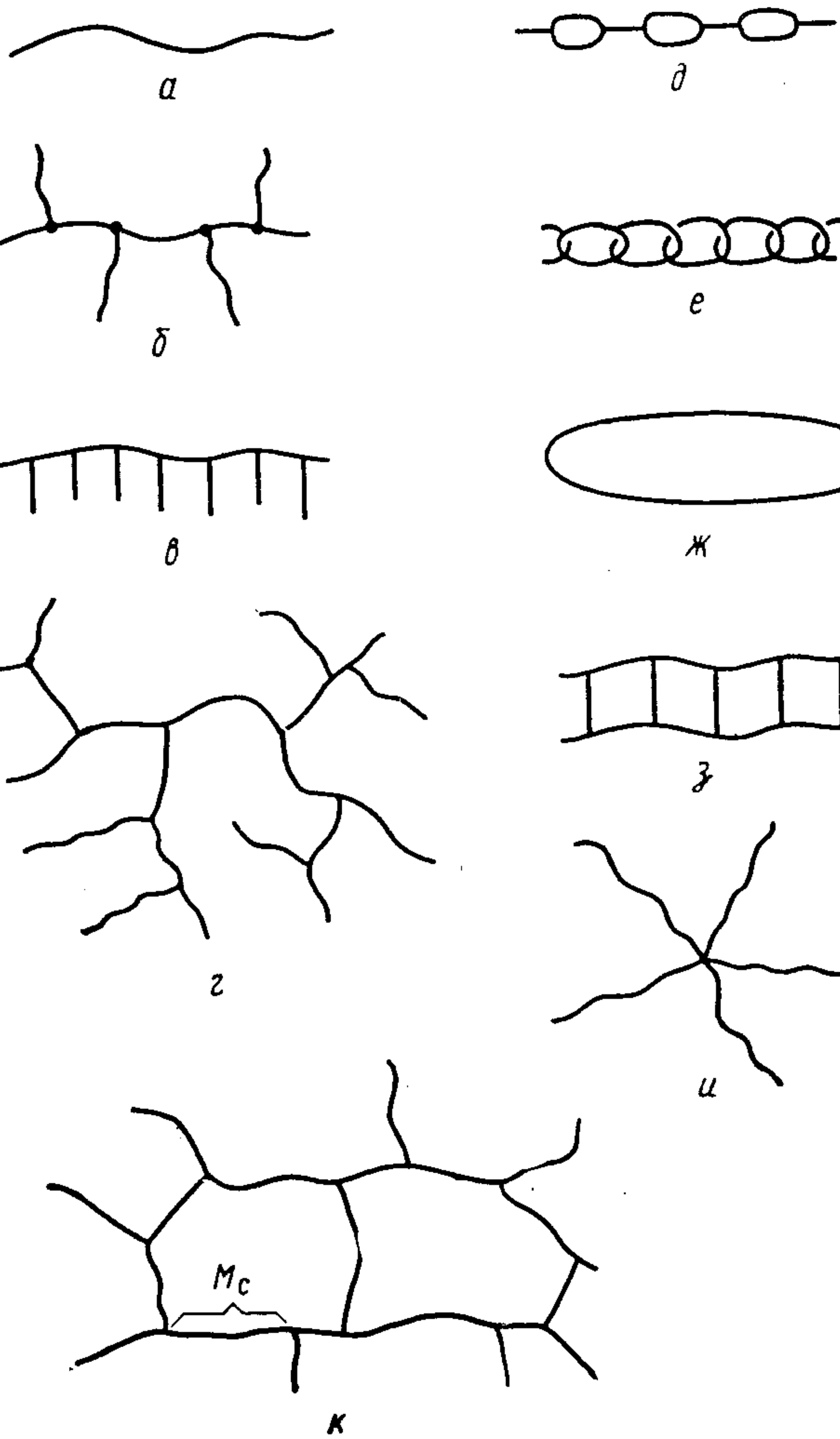


Рис. I-1. Схематическое изображение различных структур полимерных молекул:

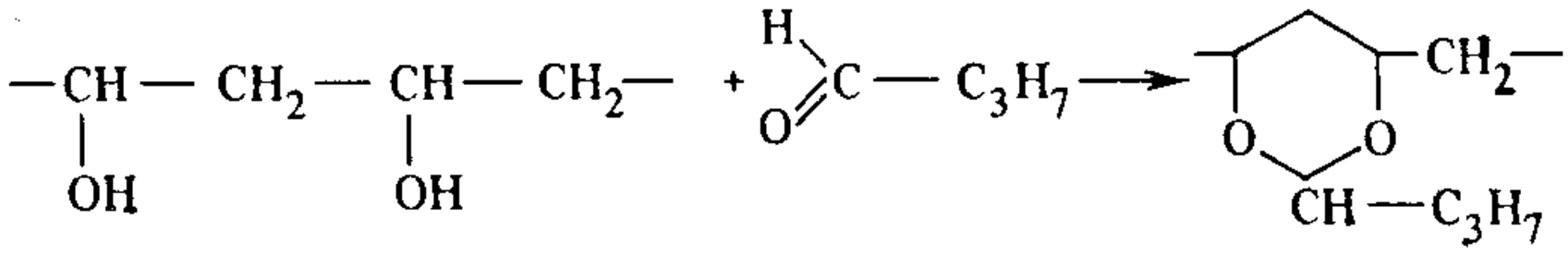
а — линейные однотяжные; *б* — разветвленные; *в* — гребнеобразные; *г* — разветвленные со многими ветвлениями; *д* — линейные циклоцепные; *е* — катенановые (цепи из завешенных друг в друга колец); *ж* — макроциклические; *з* — линейные двухтяжные (лестничные); *и* — звездообразные; *к* — трехмерные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

§ 2. Структурные формы полимерных молекул

Составные звенья полимерных молекул могут быть соединены в цепи различным образом, формируя разнообразные структурные виды макромолекул (рис. I-1). Различают их следующие основные типы:

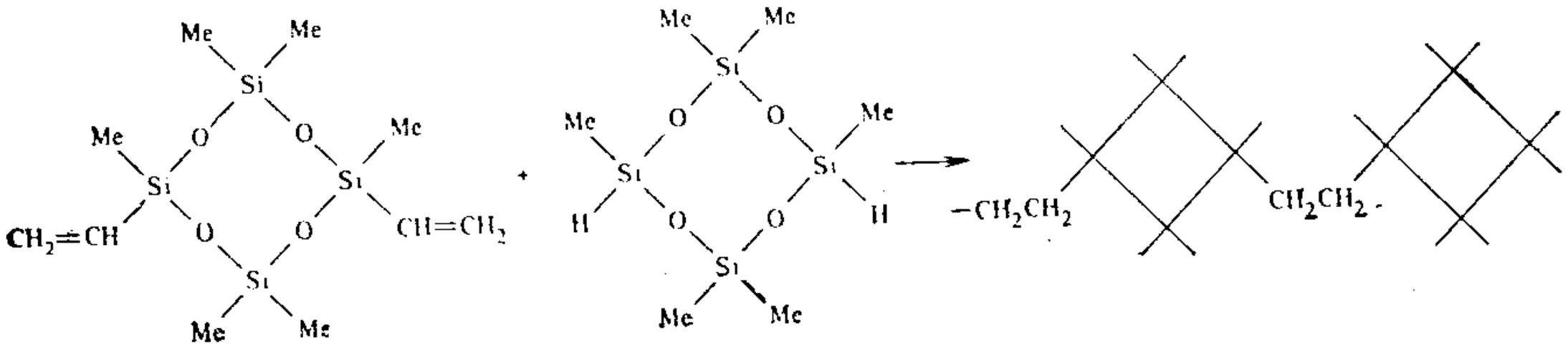
— линейные однотяжные;
— линейные квазиоднотяжные;
— макроциклические полимерные молекулы;
— линейные двухтяжные;
— катенановые циклоцепные полимеры, макромолекулы которых построены из сцепленных друг с другом колец (аналогично металлическим цепям);
— разветвленные макромолекулы;
— сшитые или трехмерные макромолекулы.

Соединенные последовательно составные повторяющиеся звенья формулы —CH(R)CH_2— образуют, как правило, *линейные однотяжные цепи*. Если R будет достаточно длинным, то такие линейные однотяжные полимеры называют гребнеобразными (рис. I-1, *в*). К числу линейных однотяжных относят также полимеры циклоцепной структуры, синтезируемые различными способами. Так, при обработке поливинилового спирта масляным альдегидом получают поливинилбутираль



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

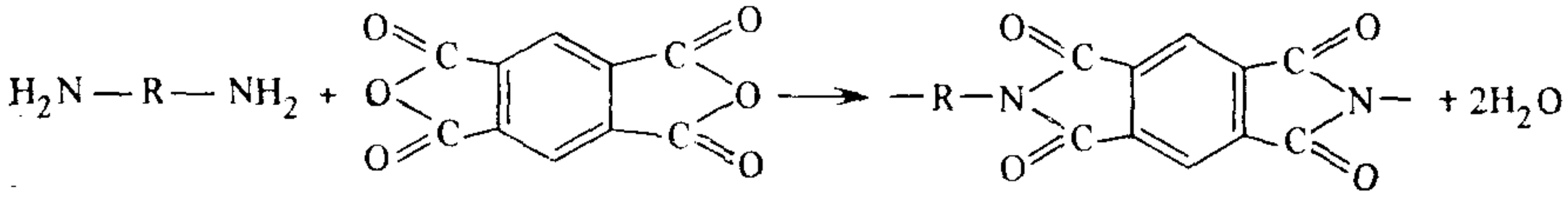
Реакцией гидридного полиприсоединения дивинил- и дигидридциклотетрасилоксанов синтезируют циклоцепные карбосилоксановые полимеры, также относимые к линейным однотяжным:

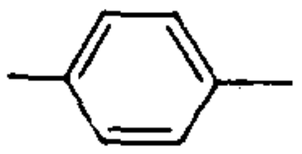


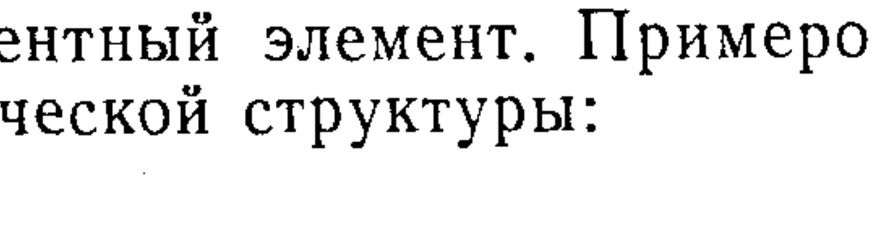
Следовательно, к однотяжным относятся и циклоцепные полимеры, в которых циклические структуры разделены хотя бы одной простой связью.

Линейными циклоцепными полимерами однотяжного типа являются многочисленные полигетероарилены — полиимиды, полибен-

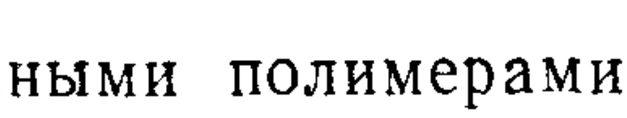
зоксазолы, полибензимидазолы и др. Так, при поликонденсации диангидридов тетракарбоновых кислот с диаминами получают полиимиды:



В молекуле этого полимера даже при R =  или любом другом циклическом радикале конденсированные системы из двух пятичленных гетероциклов и одного фенильного оказываются разделенными с циклом исходного диамина связью C—N. Схематически полимерную молекулу поли-*п*-фениленпиромеллитимида (R =) можно изобразить следующим образом:

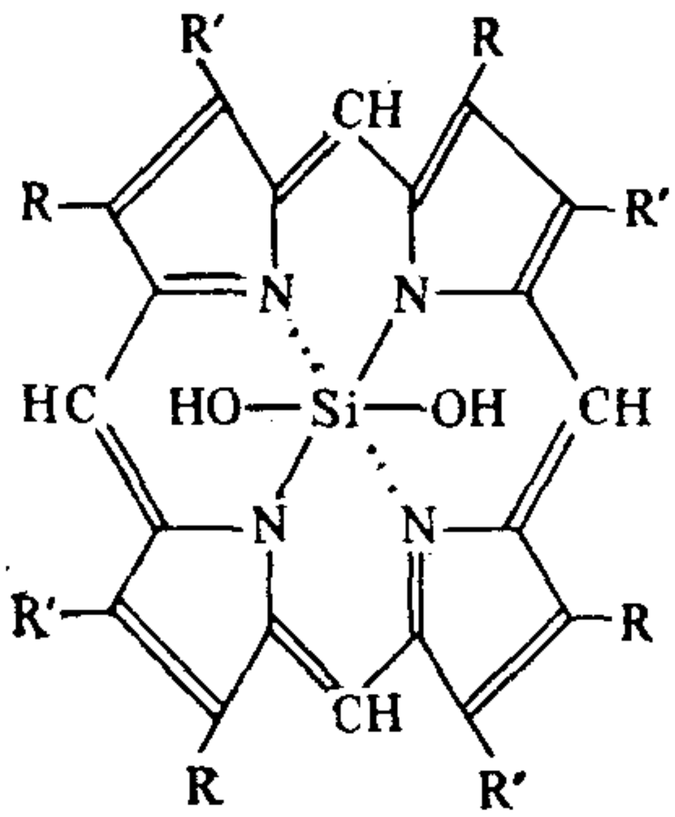


К квазиоднотяжным линейным относят полимеры, которые состоят из последовательности циклических и конденсированных циклических структурных элементов, связанных друг с другом только одним общим атомом:

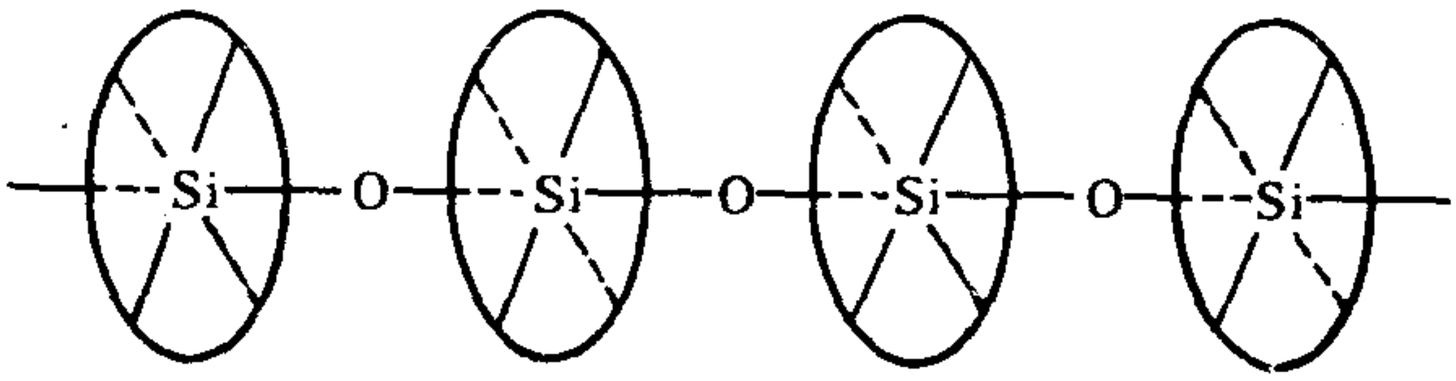


где M — четырехвалентный элемент. Примером являются полисилоксаны спироциклической структуры:

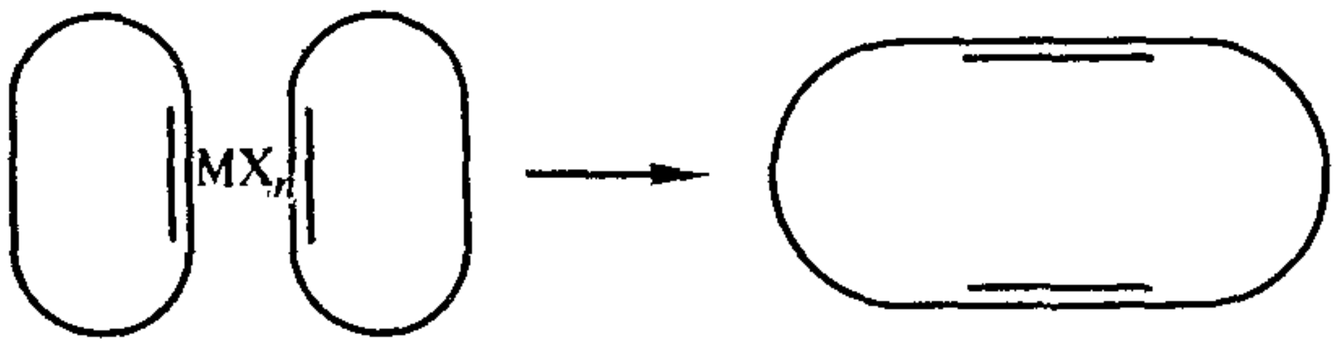
Однотяжными линейными полимерами являются и продукты поликонденсации кремнийорганического дигидроксипроизводного порфирина:



(R и R′ — H или органические радикалы). Структура образующейся макромолекулы подобна «нанизанным» на одну ось кольцам, что схематически изображено ниже:

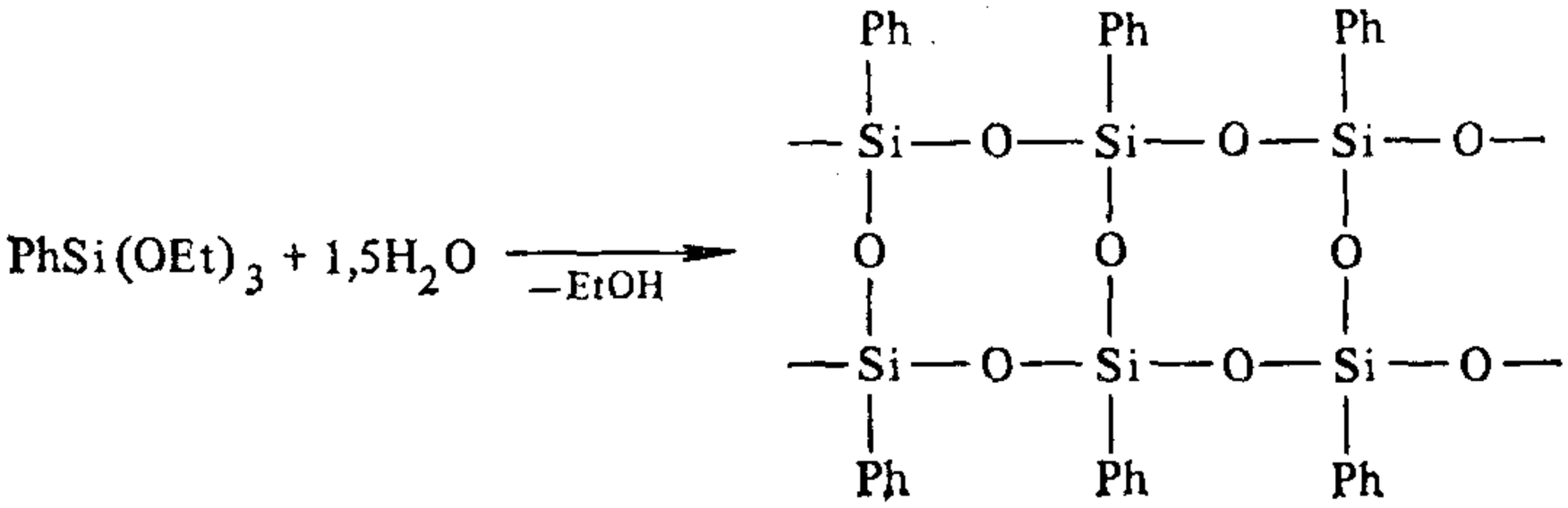


Макроциклические полимеры могут быть получены реакциями полимеризации и поликонденсации. Наиболее типичным примером их синтеза является реакция метатезиса циклоолефинов:

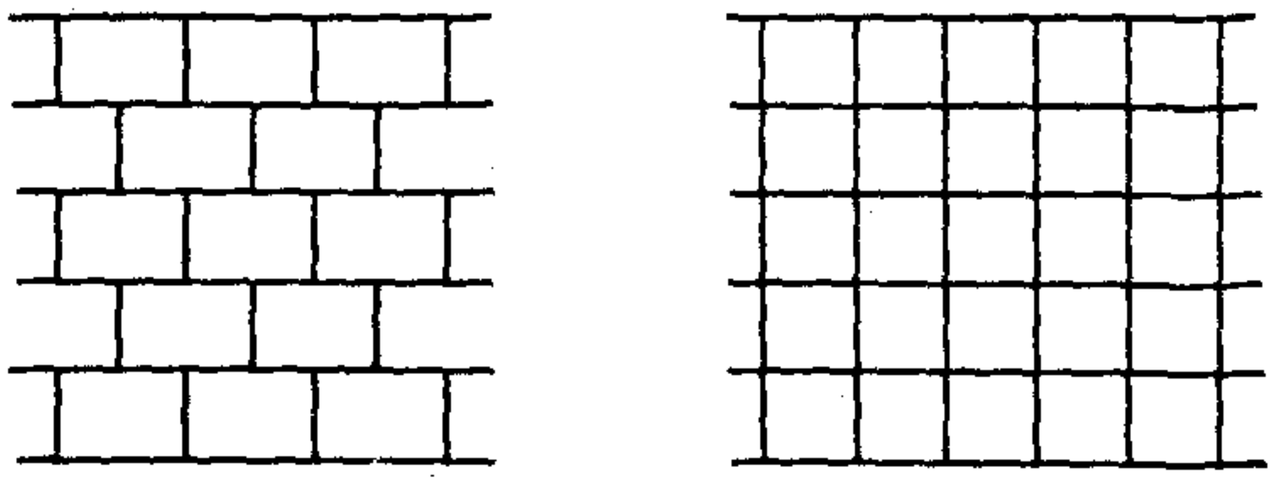


(MX_n — галогениды вольфрама или других металлов). Молекулярная масса образующихся циклических полиенов превышает несколько десятков тысяч.

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



Разветвленные полимеры образуются как в реакциях полимеризации, так и поликонденсации. На рис. I-1, *б* узлы ветвлений для наглядности показаны точками. Существуют различные типы разветвленных полимеров, например «древовидной» структуры (рис. I-1, *г*), когда боковые ветви многократно разветвляются. Разветвленные полимеры, у которых основная и боковые цепи имеют звенья одинаковой химической природы, называют также *привитыми полимерами*.



Полимеры, в которых линейные макромолекулы соединены друг с другом посредством химических связей различной природы, называют сшитыми. Поперечные химические связи могут формироваться как при реакции полимеробразования, так и при химической обработке заранее синтезированного линейного полимера. В зависимости от метода синтеза сшитых полимеров и выбранных условий поперечные связи могут иметь различную длину и густоту. При достаточно большом числе поперечных сшивок образуется сетчатый или трехмерный полимер, в котором все линейные макромолекулы соединены друг с другом и образуют одну гигантскую молекулу (рис. I-2). Для оценки частоты сшивки обычно используют среднее значение молекулярной массы отрезка цепи между узлами сшивки M_c. Для количественной характеристики сетчатых полимеров также применяют параметры:

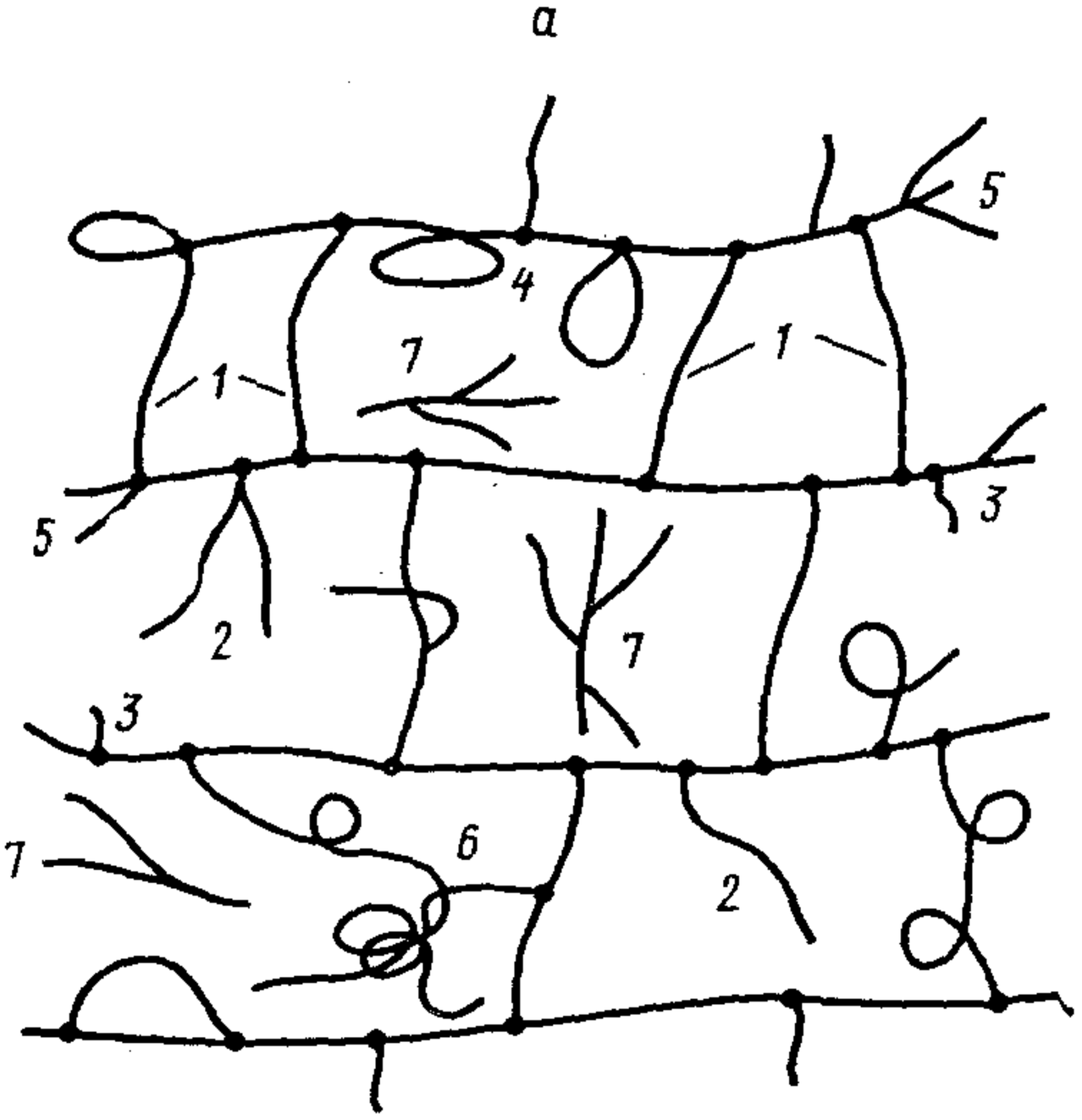


Рис. I-2. Типы сшитых полимерных структур:

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

n_c — число молей активных цепей в единице объема сшитого полимера (n_c, моль/см^3);

N_c — концентрация активных цепей в единице объема сшитого полимера;

ν_c — число молей активных цепей в образце;

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

Все указанные параметры связаны между собой соотношениями:

$$N_c = \frac{N_A}{2M_c} \text{ (для 1 г сшитого полимера)}$$

или

$$N_c = \frac{N_A}{2\bar{V}_c} \text{ (для 1 см}^3 \text{ сшитого полимера)}$$

$$n_c = \frac{N_c}{N_A} = \frac{\rho_2}{M_c} = \frac{1}{\bar{V}_c} = \frac{\nu_c}{V_2},$$

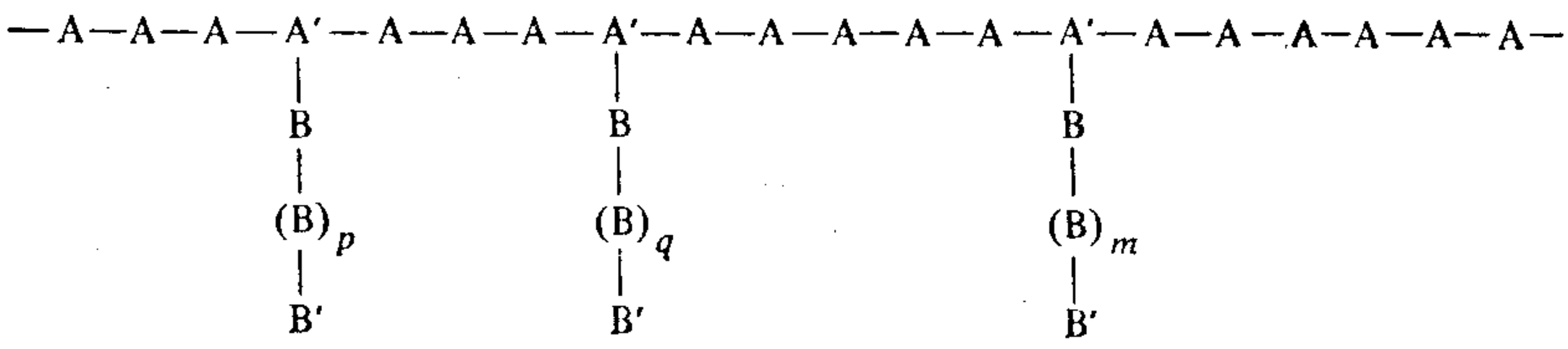
где N_A — постоянная Авогадро; ρ_2 — плотность полимера; V_2 — объем сухого сшитого полимера.

Если различные типы полимерных молекул получены на основе двух или более мономеров (см. рис. I-1 и I-2), то они являются сополимерами. Различают статистические, чередующиеся, привитые и блок-сополимеры.

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

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

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



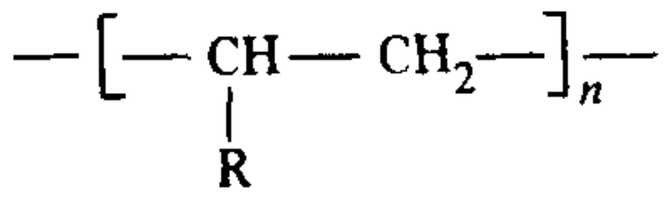
Химическое строение звена —A— после присоединения к нему цепи из звеньев —B— изменяется, поэтому в схеме строения привитого сополимера это звено обозначено A′, так же как и концевое звено привитых цепей B′. К боковым цепям из звеньев B можно привить цепи, образованные третьим мономером; методом последовательной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

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

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

§ 3. Молекулярная масса (относительная молекулярная масса) полимера

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



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

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

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

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

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

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

---

* В советской научной литературе по полимерам вместо термина «степень полимеризации» часто применяют термин «коэффициент полимеризации», чтобы избежать соответствующей аналогии с математическим понятием «степень».

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

$$\overline{M}_n = \frac{W}{\Sigma N_i} = \frac{\Sigma N_i M_i}{\Sigma N_i}, \qquad \text{(I-1)}$$

где N_i — число молекул с молекулярной массой M_i.

Это соотношение можно представить в виде

$$\overline{M}_n = \frac{1}{\Sigma (f_i/N_i)}, \qquad \text{(I-2)}$$

где f_i — массовая доля молекул с молекулярной массой M_i:

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

Как видно, усреднение в случае $\overline{M}_n$ проводят в соответствии с числовой долей молекул той или иной молекулярной массы.

Среднемассовую молекулярную массу вычисляют из соотношения

$$M_w = \Sigma f_i M_i. \qquad \text{(I-3)}$$

Как следует из уравнения (I-3), усреднение в случае $\overline{M}_w$ проводят в соответствии с массовым вкладом фракций различной молекулярной массы, при этом больший вклад в $\overline{M}_w$ вносят высокомолекулярные фракции в связи с их более высокой массовой долей.

Так как $f_i = c_i/c$, где c_i — масса молекул с молекулярной массой M_i, а c — суммарная масса всех макромолекул, и $c_i = N_i M_i$, а $c = \Sigma c_i = \Sigma N_i M_i$, уравнение (I-3) можно переписать в виде

$$M_w = \frac{\Sigma c_i M_i}{\Sigma c_i} = \frac{\Sigma c_i M_i}{c} = \frac{\Sigma N_i M_i^2}{\Sigma N_i M_i}. \qquad \text{(I-4)}$$

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

$$\overline{M}_z = \frac{\Sigma N_i M_i^3}{\Sigma N_i M_i^2}. \qquad \text{(I-5)}$$

С учетом приведенных выше соотношений между c_i и N_i уравнение (I-5) можно записать следующим образом:

$$\overline{M}_z = \frac{\Sigma c_i M_i^2}{\Sigma c_i M_i}. \qquad \text{(I-6)}$$

Как следует из формул (I-5) и (I-6), высокомолекулярные фракции оказывают на $\bar{M}_z$ даже большее влияние, чем на среднемассовую молекулярную массу.

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

$$\bar{M}_p = \frac{\Sigma N_i M_i^q}{\Sigma N_i M_i^{q-1}}. \qquad (I\text{-}7)$$

При $q=1$ выражение (I-7) переходит в (I-1) (среднечисловая молекулярная масса), при $q=2$ — в уравнение (I-4) (M_w), а при $q=3$ — в выражение для M_z (I-6). Однако на практике молекулярные массы более высоких порядков усреднения ($q \geqslant 4$) используют редко.

Средневязкостную молекулярную массу определяют из соотношения

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

где a — экспериментально определяемая константа.

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

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

Молекулярная масса низкомолекулярной фракции	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
10 000	91 740	99 100	1,08
1 000	50 250	99 010	1,97
100	9 100	99 000	10,90

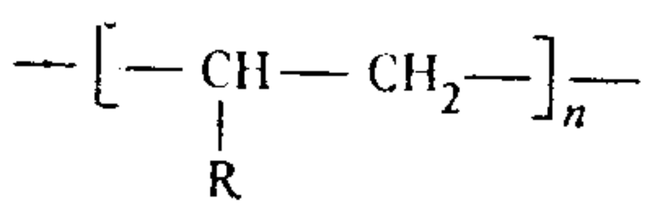
Отношение $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ принято за коэффициент полидисперсности. Для полимеров с одинаковыми размерами молекул $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1$. Однако близкое к единице значение этого отношения не подразумевает высокой степени однородности полимера по молекулярной массе. Так, для гипотетического полимера,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

Глава 2

НОМЕНКЛАТУРА ПОЛИМЕРОВ

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

Обратимся снова к полимеру общей формулы А (см. с. 5), которая при $R=CH_3$ будет соответствовать полипропилену.



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

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

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

§ 1. Рациональная номенклатура

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

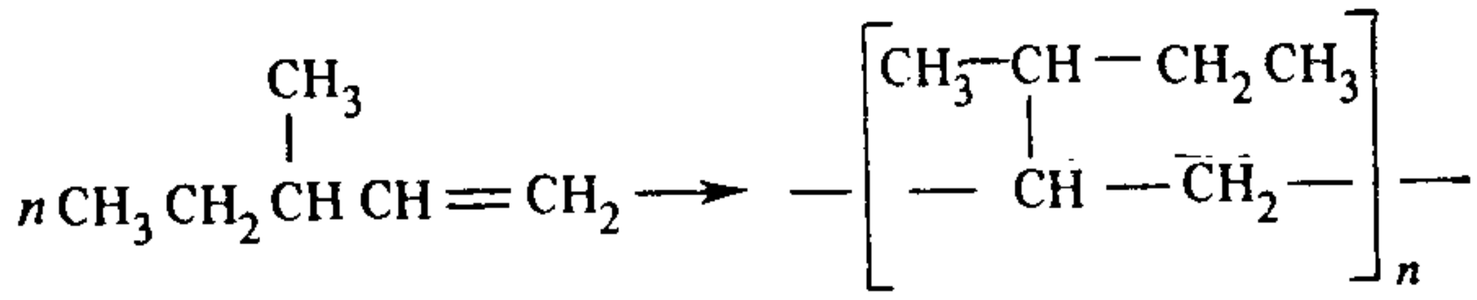
$$n\underset{\text{этилен}}{CH_2=CH_2}\rightarrow -[-\underset{\text{полиэтилен}}{CH_2CH_2}-]_n-$$

$$n\underset{\text{стирол}}{CH_2=CH(C_6H_5)}\rightarrow -[-CH_2-\underset{\text{полистирол}}{CH(C_6H_5)}-]_n-$$

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

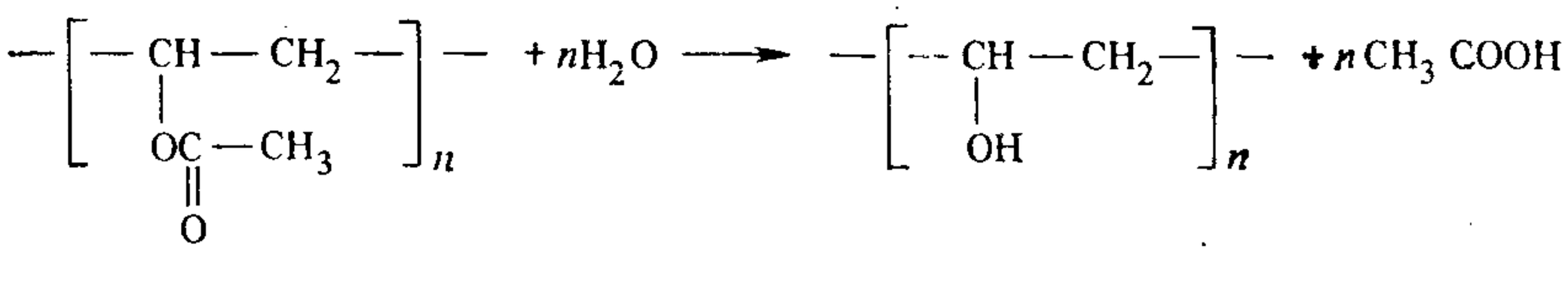
Если молекула мономера содержала один или несколько заместителей, то после приставки поли- обычно ставили скобки:

$$n\underset{\text{тетрафторэтилен}}{F_2C=CF_2}\rightarrow -[-CF_2-CF_2-]_n-$$
$$\text{поли(тетрафторэтилен)}$$



3-метилпентен-1 — поли (3-метилпентен-1)

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



поливинилацетат — поливиниловый спирт

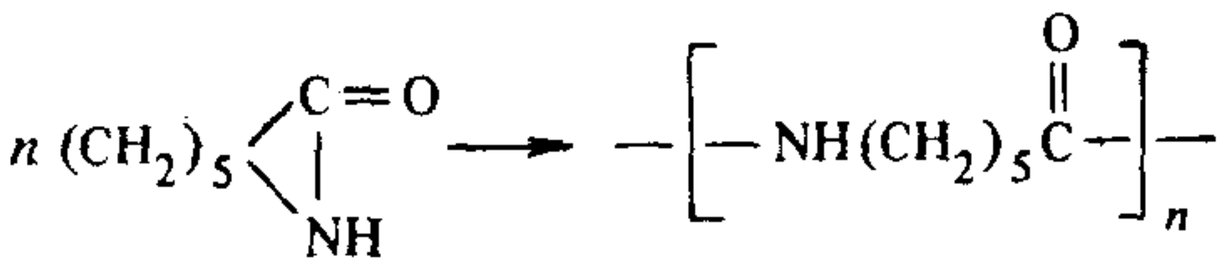
Как известно, виниловый спирт — неустойчивая енольная форма ацетальдегида.

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

хотя в составе повторяющегося мономерного звена нет альдегидных групп.

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

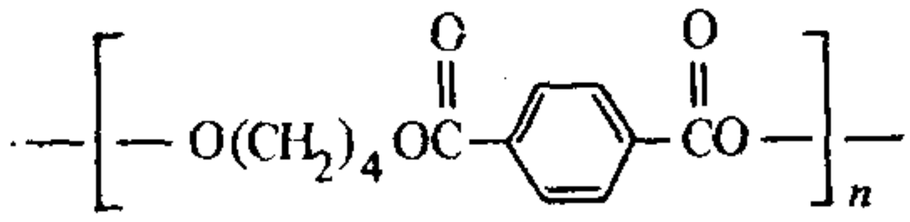
Тот же полимер, синтезируемый полимеризацией циклического лактама — ε-капролактама, называли поли-ε-капролактам:



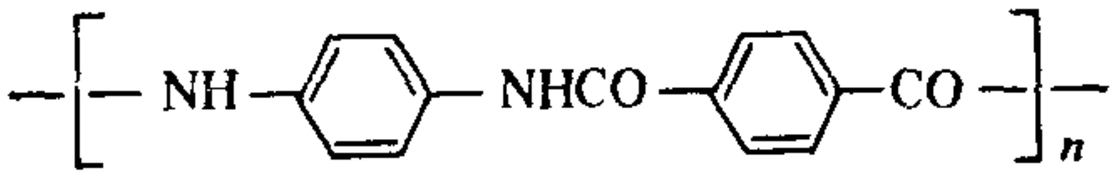
ϵ-капролактам **поли-ϵ-капролактам**

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

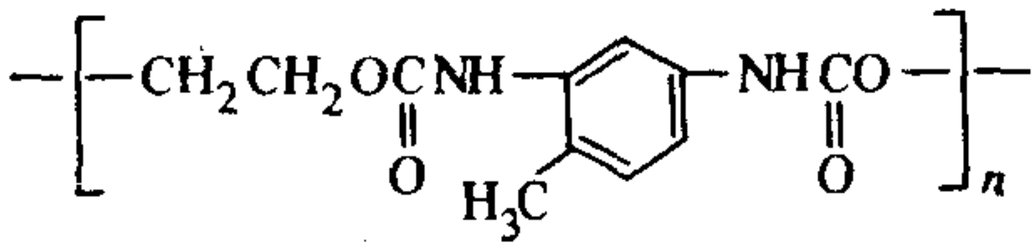
Поэтому существенным вкладом в развитие рациональной номенклатуры явился переход к названиям, основанным на химическом строении мономерного звена. В рамках этой номенклатуры название полимера складывается из приставки поли- и заключенного в скобки названия структурной повторяющейся группы, которая определяет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



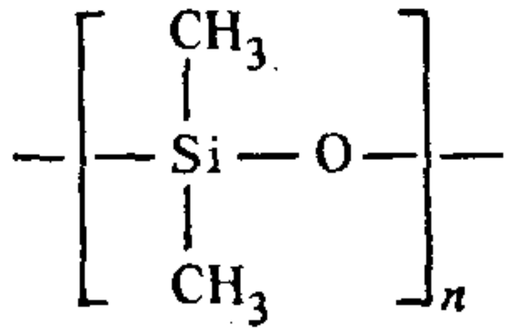
полибутилентерефталат.



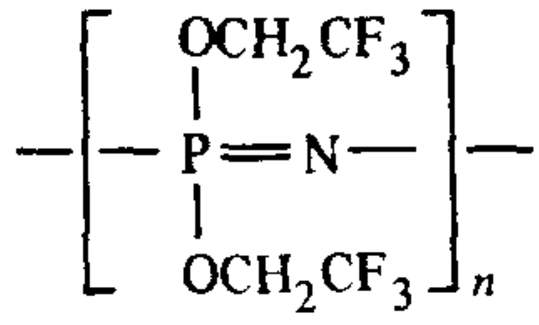
поли-*п*-фенилентерефталамид



полиэтилен-2,4-толуиленуретан



полидиметилсилоксан



поли-*бис* (трифторэтокси) фосфазен

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

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

§ 2. Номенклатура регулярных линейных однотяжных органических полимеров

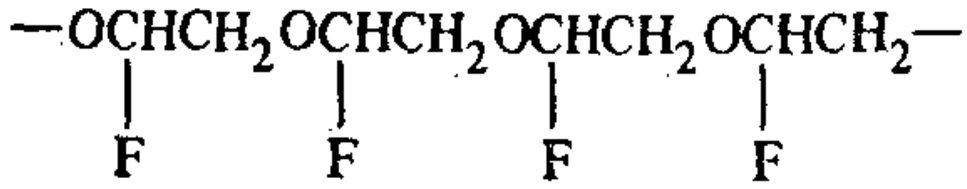
Номенклатура регулярных однотяжных полимеров, предложенная ИЮПАК, основана на выделении и названии составного повторяющегося звена (СПЗ), многократным повторением которого образован полимер. Если длина цепи не указана, полимер называют присоединением приставки поли- к названию СПЗ, данному, по возможности,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

$$\underset{\text{полиметилен}}{-[-CH_2]_n-} \qquad \underset{\text{полиоксиметилен}}{-[-OCH_2-]_n-} \qquad \underset{\text{политиоэтилен}}{-(-SCH_2CH_2-]_n-}$$

В случае известной длины цепи, что встречается, в основном, только у олигомеров, вместо приставки поли- используют греческое название числа повторяющихся СПЗ: например, $(-АВС-)_{14}$ —тетрадека**АВС**. Если известны концевые группы, то они указываются перед названием СПЗ после греческих букв α (первая концевая группа) и ω (последняя концевая группа). Например, $CH_3-[-OCH_2CH_2-]_8-OH$: α-метил-ω-гидроксиоктаоксиэтилен.

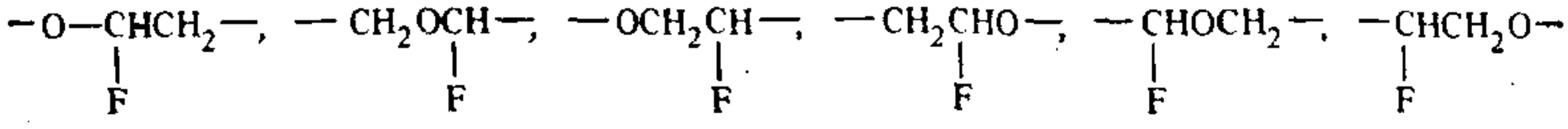
Чтобы назвать полимер в соответствии с номенклатурой ИЮПАК, необходимо придерживаться следующей последовательности действий: 1) идентифицировать СПЗ; 2) ориентировать СПЗ должным образом; 3) назвать СПЗ.

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



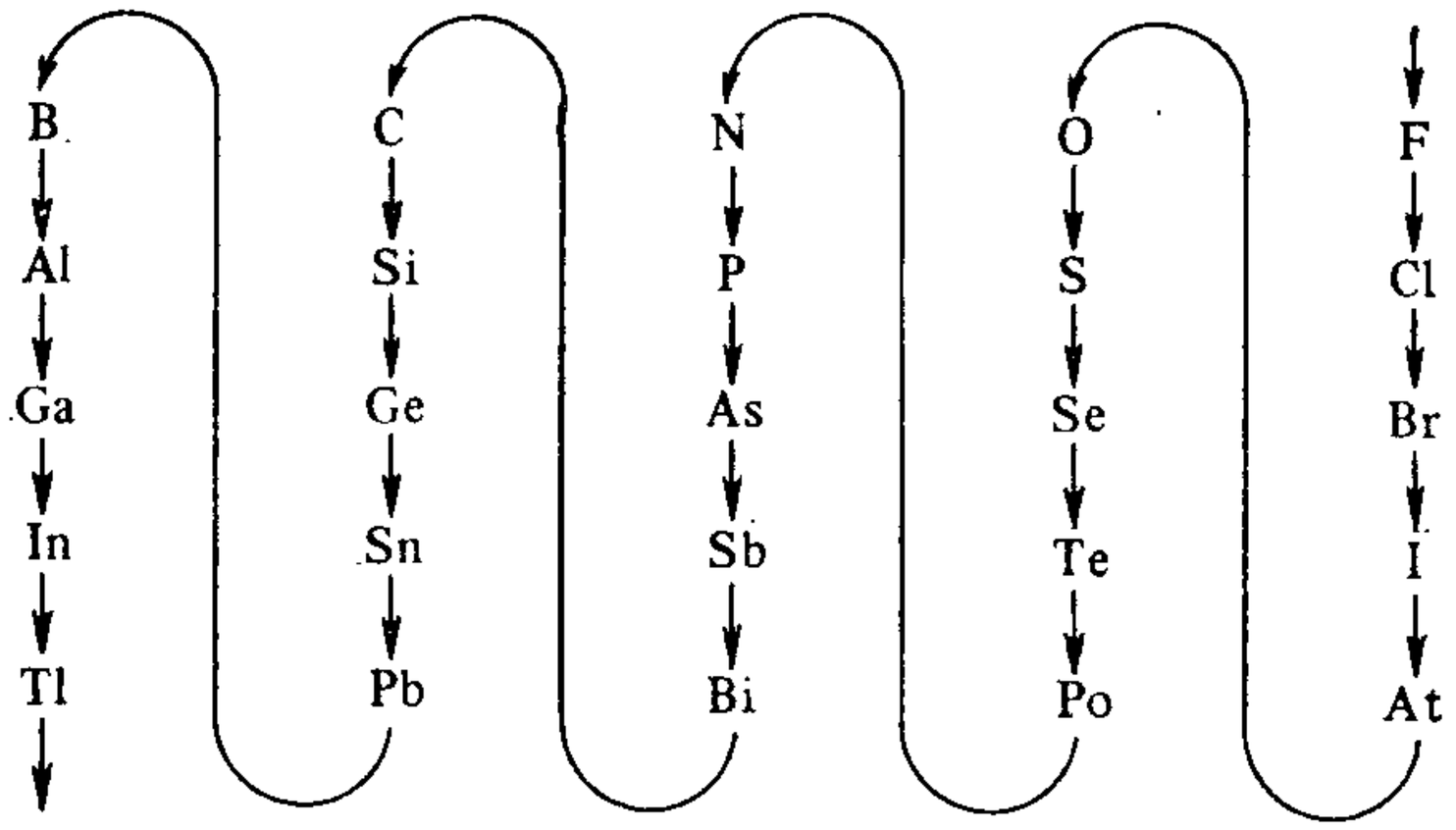
(в)

составное повторяющееся звено может быть записано шестью разными способами:



По правилам ИЮПАК выбор единственной структуры для записи формулы полимера базируется на определении старшинства в расположении атомов и группировок. Согласно этому правилу

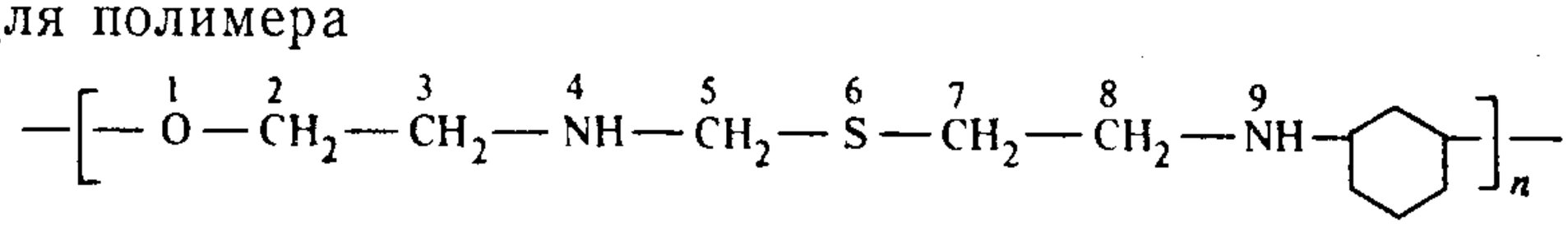
старшинство в периодической таблице Д. И. Менделеева уменьшается сверху вниз в группах и справа налево — в периодах. Ниже схематически изображена часть таблицы, в которой самым «старшим» будет фтор, а самым «младшим» — таллий:



При выборе СПЗ с учетом старшинства сначала выбирается последовательность атомов в основной цепи; для полимера (В) это будет —О—С—С— (кислород старше углерода). Затем необходимо расположить заместители у атомов основной цепи: замещенные атомы выбранной последовательности записывают раньше, а заместители, если их несколько, в названии СПЗ располагают также с учетом старшинства. Поэтому правильное написание формулы полимера (В) будет $-\left[-\mathrm{OCHCH_2}-\right]_n$ (F), а название поли[окси(1-фторэтилен)].

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

Для полимера

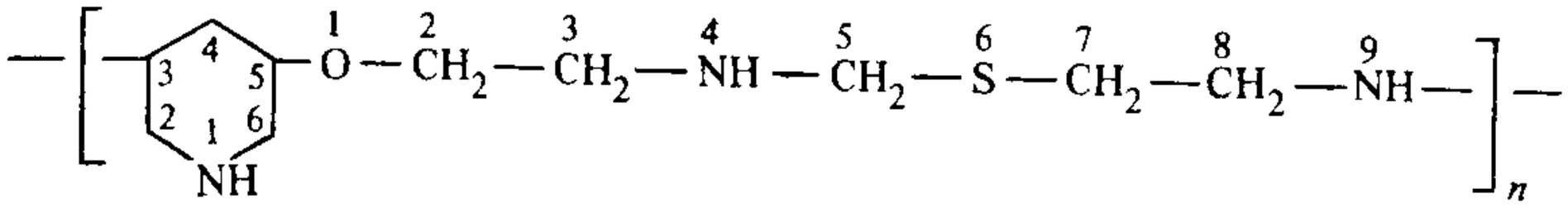


систематическое название будет: поли окси этилен имино метилен тио этилен имино 1,3 циклогексен (здесь и далее для наглядности между составными частями названия оставлены пробелы; обычно название пишут слитно).

Этому же полимеру в соответствии с принятой в органической химии заместительной номенклатурой можно дать и другое название: линейную часть цепи СПЗ представляют состоящей пол-

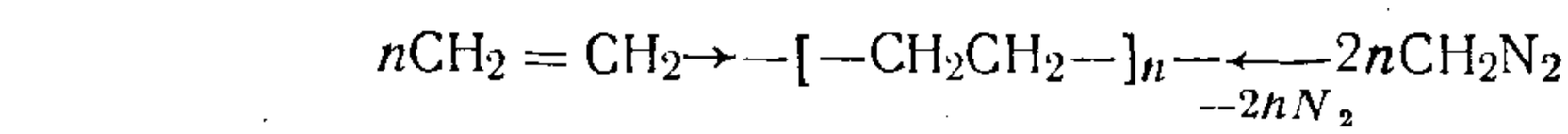
ностью из атомов углерода с соответствующей заменой части их гетероатомами O, N, S; эта замена в названии отражается приставками окса-, азо- и тиа- и цифрами, указывающими положение соответствующего гетероатома: поли-1-окса-6-тиа-4,9-диазанонаметилен-1,3-циклогексен.

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



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

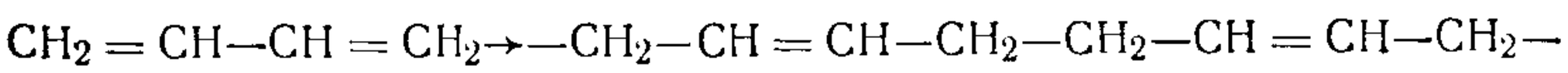
В отличие от рациональной номенклатуры название СПЗ по систематической номенклатуре не связано с происхождением полимера. Например, две нижеприведенные различные реакции приводят к образованию одного и того же полимера:



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

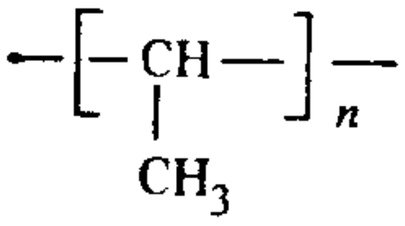
Кроме старшинства номенклатурная система ИЮПАК при идентификации СПЗ, состоящего из нескольких частей, требует, чтобы названия частей состояли из наибольшего числа атомов и групп атомов и наибольшего числа заместителей.

Так, продукт полимеризации бутадиена-1,3

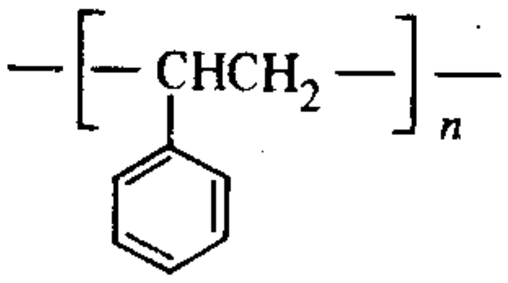


следует записывать $-[-CH=CHCH_2CH_2-]_n-$ и в соответствии с этой записью называть поли-1-бутенилен. Альтернативное название полибутенилен-2 для часто применяемой на практике формулы СПЗ $-CH_2CH=CHCH_2-$ не точно, так как двойная связь «старше» одинарной. Другое название продукта полимеризации бутадиена — поливиниленэтилен; оно верно передает строение СПЗ, но не удовлетворяет требованию об «охвате» названием максимально возможного числа атомов основной цепи.

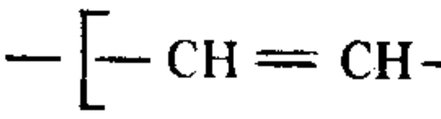
С учетом этих же требований названы и нижеприведенные полимеры:



полиэтилиден (а не полиметилметилен)



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

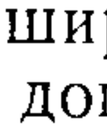
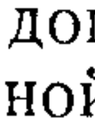


поливинилен (а не полиэтандиилиден $=[=CH-CH=]_n$)

В первых двух примерах названия, приведенные в скобках, не удовлетворяют правилу включения в название максимального числа атомов и групп, а в последнем не выполняется правило о том, что СПЗ для линейных регулярных полимеров должно представлять собой группу с двумя свободными валентностями. Действительно, в случае полиэтиндиилидена $=[=CH-CH=]_n=$ повторяющееся звено будет четырехвалентным *.

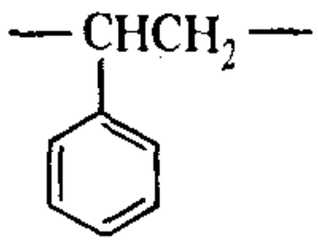
В табл. I-1 приведены систематические названия некоторых наиболее широко используемых полимеров; для них правило ИЮПАК допускает применение и укоренившихся названий по рациональной номенклатуре.

Таблица I-1. Названия некоторых регулярных линейных полимеров

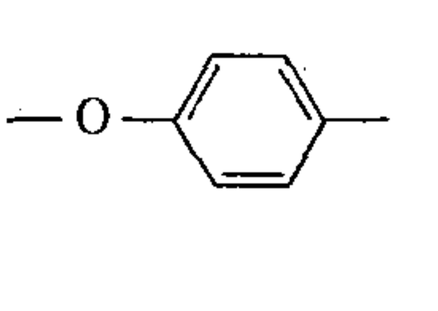
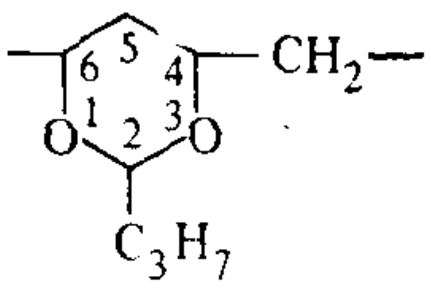
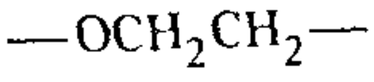
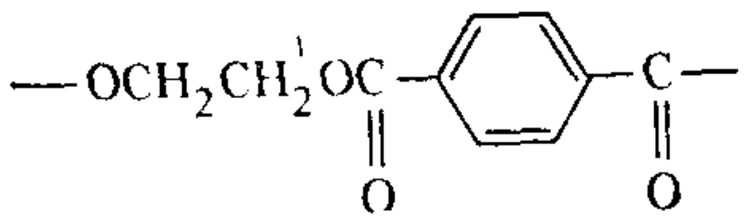
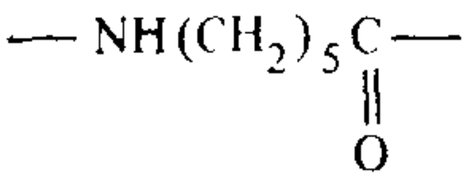
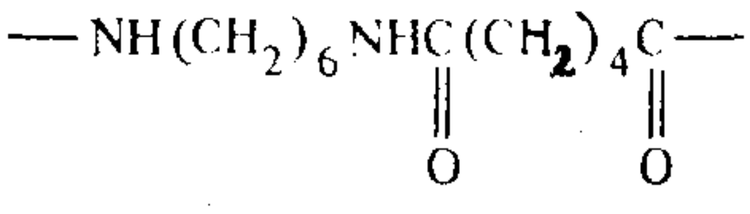
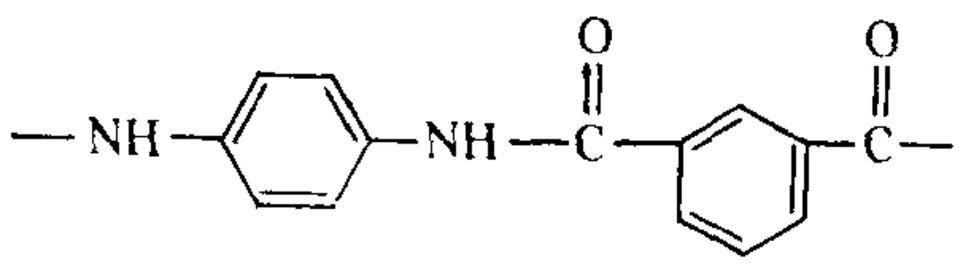
Формула СПЗ	Название по номенклатуре	
	рациональной	систематической
	Полиэтилен	Полиметилен
	Полипропилен	Полипропилен
	Полиизобутилен	Поли-1,1-диметилэтилен

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

Продолжение табл. 1-1.

Формула СПЗ	Название по номенклатуре	
	рациональной	систематической
$-CH=CHCH_2CH_2-$	Полибутадиен	Поли-1-бутенилен
$-C(CH_3)=CHCH_2CH_2-$	Полиизопрен	Поли-1-метил-1-бутенилен
	Полистирол	Поли-1-фенилэтилен
$-CH(CN)CH_2-$	Полиакрилонитрил	Поли-1-цианоэтилен
$-CH(OH)CH_2-$	Поливиниловый спирт	Поли-1-гидроксиэтилен
$-CH(OCOCH_3)CH_2-$	Поливинилацетат	Поли-1-ацетоксиэтилен
$-CH(Cl)CH_2-$	Поливинилхлорид	Поли-1-хлорэтилен
$-C(F_2)CH_2-$	Поливинилиденфторид	Поли-1,1-дифторэтилен
$-CF_2CF_2-$	Политетрафторэтилен	Полидифторметилен
$-CH(COOCH_3)CH_2-$	Полиметилакрилат	Поли-1-метоксикарбонилэтилен

Продолжение табл. I-1

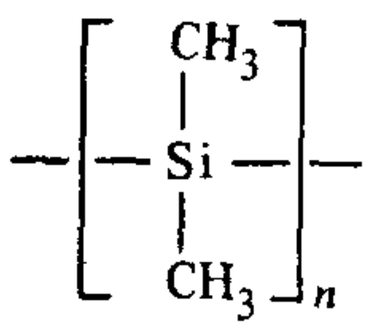
Формула СПЗ	Название по номенклатуре	
	рациональной	систематической
	Полиметилметакрилат	Поли-1-(метоксикарбонил)-1-метилэтилен
	Поливинилбутираль	Поли-(2-пропил-1,3-диоксан-4,6-диил) метилен
	Полиформальдегид	Полиоксиметилен
	Полиэтиленоксид, полиэтиленгликоль	Полиоксиэтилен
	Полифениленоксид	Поли-окси-1,4-фенилен
	Полиэтилентерефталат	Полиоксиэтилен-окситерефталоил (полиоксиэтилен-окси-1,4-диоксо-фенилен)
	Поли-ε-капроамид	Полиимино-(6-оксогексаметилен)
	Полигексаметилен-адипамид	Полиимино-(1,6-диоксогексаметилен) иминогексаметилен или адипоилиминогексаметилен
	Поли-*п*-фенилен-изофталамид	Полиимино-(1,3-диоксофенилен)-1,4-иминофенилен или поли[имино(изофталоил)-1,4-иминофенилен]

§ 3. Номенклатура регулярных линейных однотяжных и квазиоднотяжных неорганических и элементоорганических полимеров

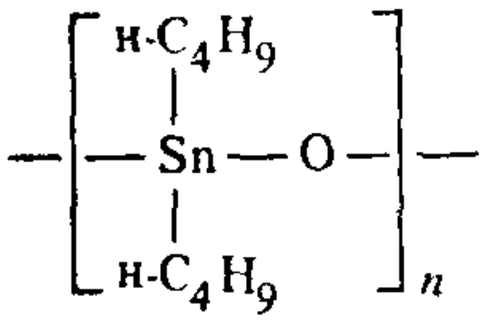
В случае рациональной номенклатуры название полимеров с неорганической главной цепью макромолекул складывается из:

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

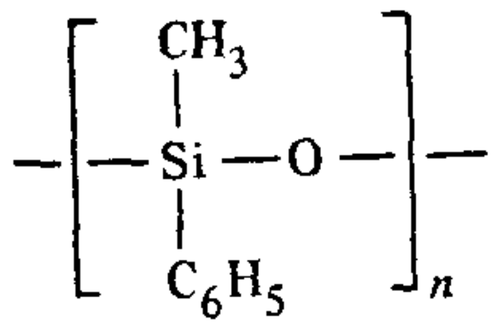
Порядок старшинства элементов в цепи — противоположный приведенному на с. 24. Первым называют корневое слово самого электроположительного элемента, а далее корневые слова элементов располагаются в порядке уменьшения их электроположительности. Эти правила легко понять из следующих примеров (для наглядности между составными частями названий оставлены интервалы):



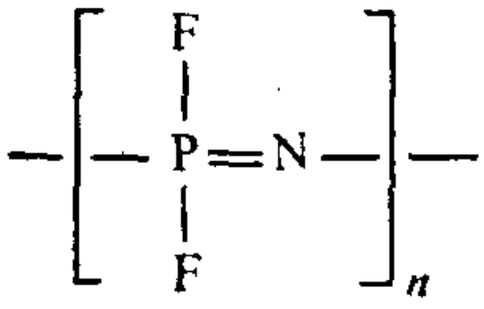
поли ди метил сил ан



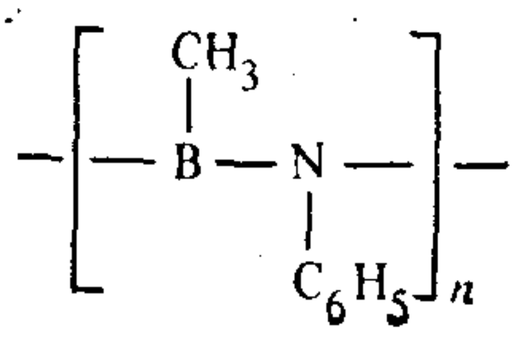
поли ди-*н*-бутил станн окс ан



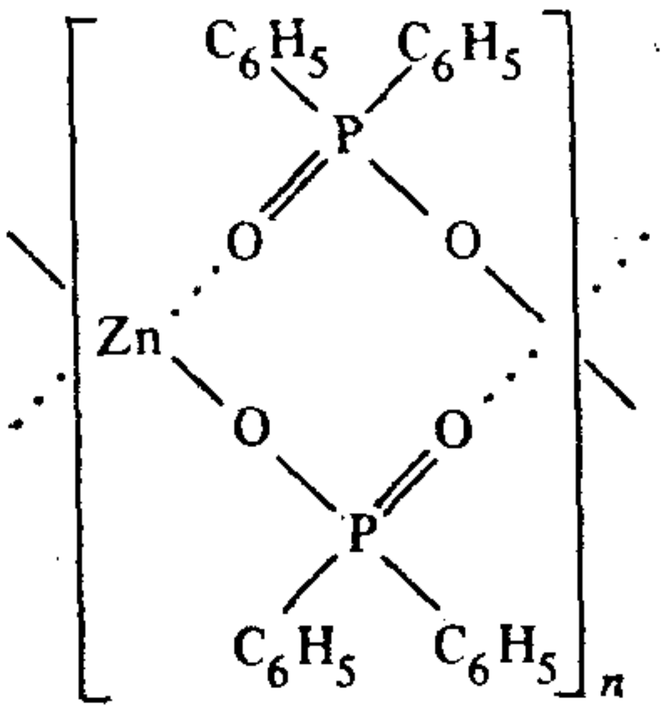
поли метил фенил сил окс ан (в случае разных радикалов у одного атома их названия дают в алфавитном порядке)



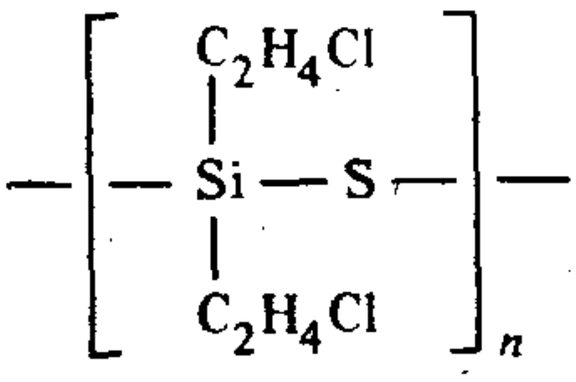
поли дифтор фосф аз ен



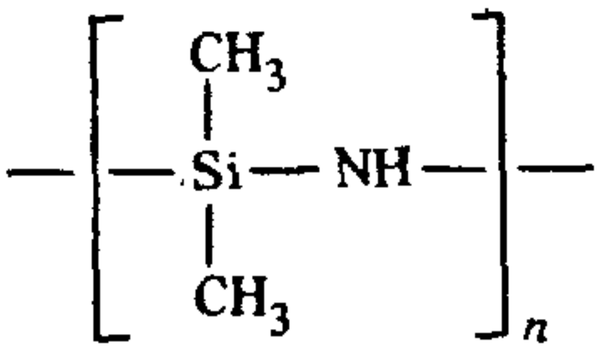
поли-B-метил-N-фенил бор аз ан



поли цинк бис (дифенилфосфинат)



поли ди (β-хлорэтил) сил тио ан



поли диметил сил аз ан

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

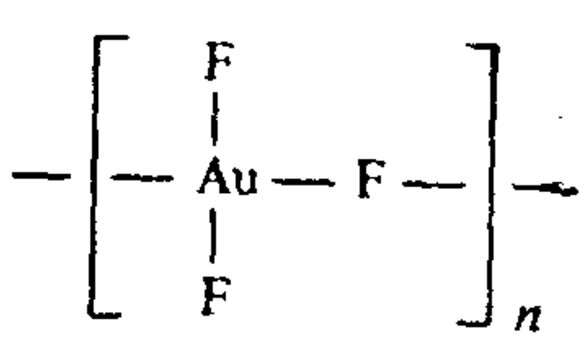
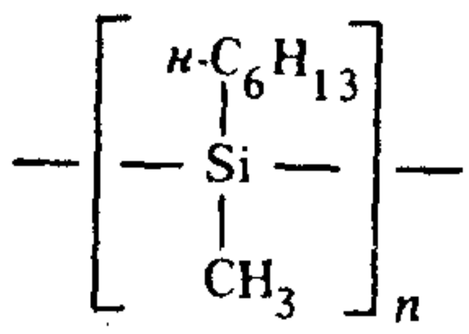
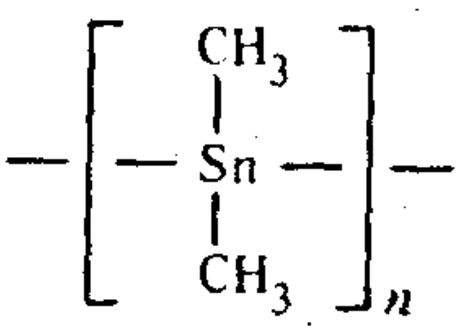
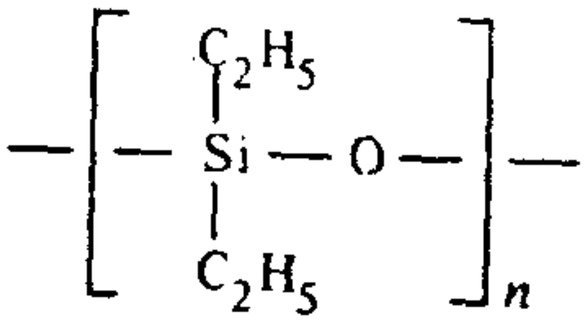
В соответствии с опубликованными в 1985 г. рекомендациями комиссии ИЮПАК [4] номенклатура неорганических (элементоорганических) и координационных полимеров опирается на те же основные принципы, что и номенклатура регулярных однотяжных органических полимеров. В соответствии с этими правилами их название складывается из приставки поли- и помещенного в квадратные скобки названия составного повторяющегося звена. Если нужно указать на наличие определенного числа СПЗ, вместо префикса -поли может быть использован нужный численный префикс, например додека-СПЗ. Если оба эти правила в названии соблюдены, то линейный полимер обозначается перед названием префиксом -катена, например катена-поли-СПЗ.

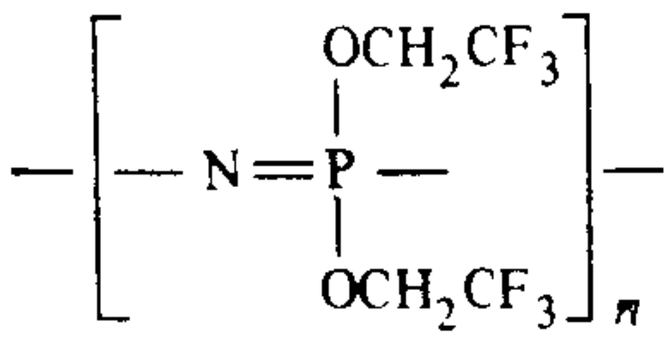
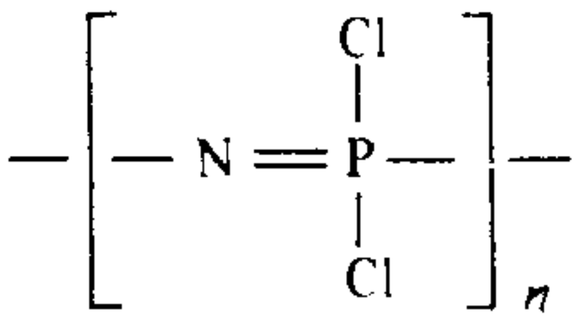
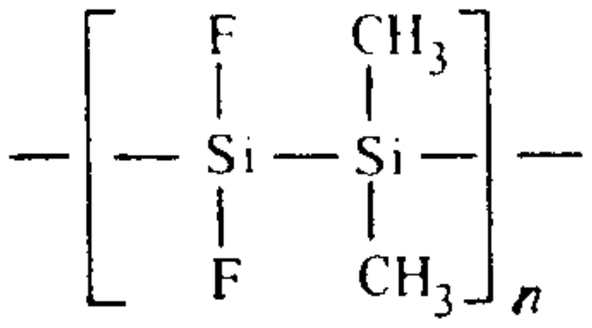
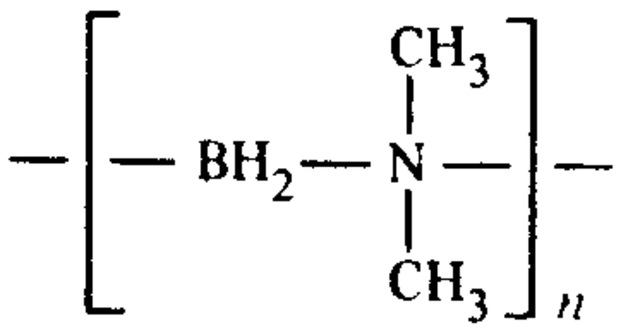
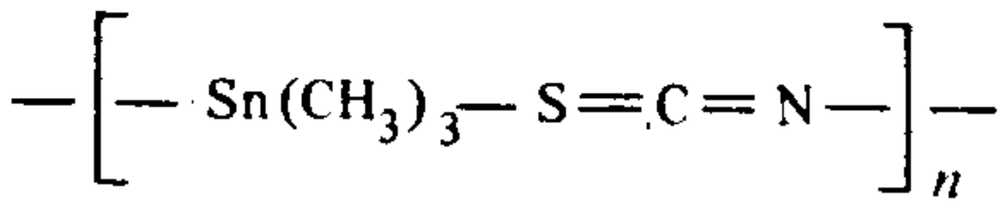
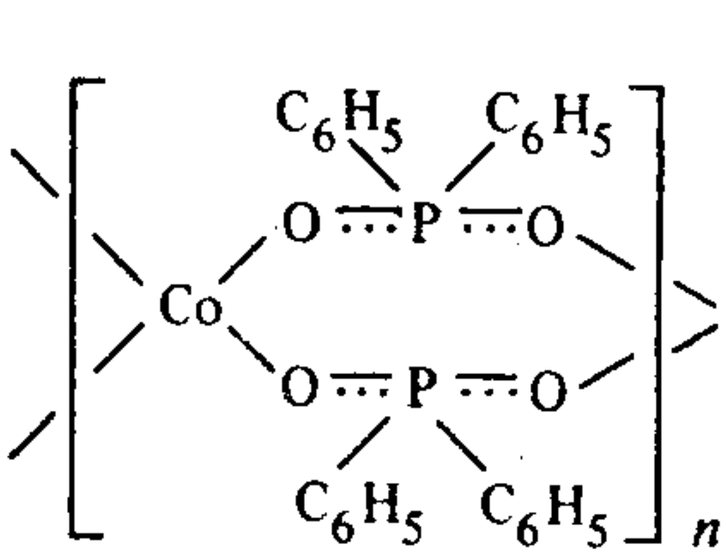
Основным в номенклатуре неорганических и элементоорганических полимеров является выбор СПЗ из различных возможных

вариантов последовательностей соединения составных фрагментов с учетом их старшинства. Самое старшее составное звено, с которого должно начаться СПЗ неорганического или координационного полимера, должно содержать один или более центральных атомов. Мостиковые группы между центральными атомами не могут быть старшими звеньями.

Старшим из двух или более центральных атомов в СПЗ будет тот, который находится последним в представленном на с. 24 варианте периодической таблицы (как и в случае рациональной но-

Таблица I-2. Названия некоторых регулярных элементоорганических и неорганических полимеров

№ п/п	Формула СПЗ	Название полимера по номенклатуре	
		рациональной	систематической
1	$-[S-]_n$	Полимерная сера	*катена*-поли[сера]
2	$-[-Se-]_n-$	Полимерный селен	*катена*-поли[селен]
3	$-[-N-S-]_n-$	Полимерный нитрид серы	*катена*-поли [азот-μ-тио]
4	$-[-Ag-NC-]_n-$	Полимерный нитрил серебра	*катена*-поли[серебро-μ-(циано N:C)]
5		Полимерное трифторзолото	*катена*-поли[(дифторзолото)-μ-фтор]
6		Полиметил-*н*-гексилсилан	*катена*-поли[метил-*н*-гексил кремний]
7		Полидиметилстаннан	*катена*-поли[диметилолово]
8		Полидиэтилсилоксан, поли[окси(диэтилсилилен)] *	*катена*-поли [(диэтилкремний-μ-оксо)]

№ п/п	Формула СПЗ	Название полимера по номенклатуре	
		рациональной	систематической
9		Поли-*бис*-трифторэтоксифосфазен Поли[нитрило-бис (трифторэтокси) фосфоранилиден] *	*катена*-поли[*бис*-трифторэтоксифосфор-μ-нитрило]
10		Полидихлорфосфазен, поли[нитрило дихлорфосфоранилиден] *	*катена*-поли [дихлорфосфор-μ-нитрило]
11		Поли-1,1-дифтор-2,2-диметил дисилан-1,2-диил (старшим является фрагмент с боковой группой, предпочтительной по латинскому алфавиту)	*катена*-поли[дифторокремнийдиметилкремний]
12		Поли-бор-диметилазан	*катена*-поли [(дигидробор)-μ-(диметиламидо)]
13		Полимерный тиоцианит триметилолова	*катена*-поли [(триметилолово)-μ-(тиоцианато-S : N)]
14		Поли-*бис*-дифенилфосфинат кобальта	*катена*-поли [кобальт-*бис*-μ-[дифенилфосфинато (1—)-0 : 0]]

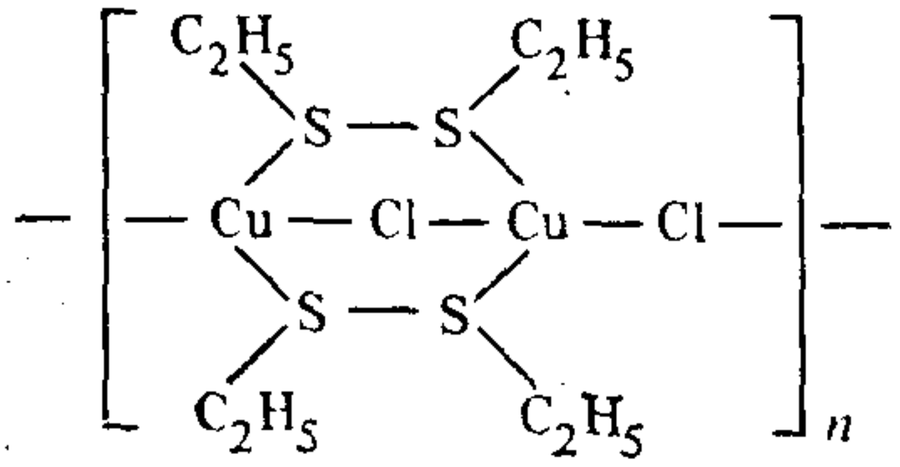
* Названия в соответствии с номенклатурой для регулярных однотяжных органических полимеров.

менклатуры, этот порядок противоположен тому, который принят для органических полимеров).

В табл. I-2 сопоставлены рациональные и систематические названия некоторых неорганических, элементоорганических и координационных полимеров.

Как видно из табл. I-2, для полимеров № 3—5 и 12 названия СПЗ, состоящих из моноядерного центрального атома и одного мостикового лиганда, образуются из названия центрального атома, перед которым перечисляют связанные с ним боковые заместители, и идущего следом названия мостикового лиганда с префиксом μ.

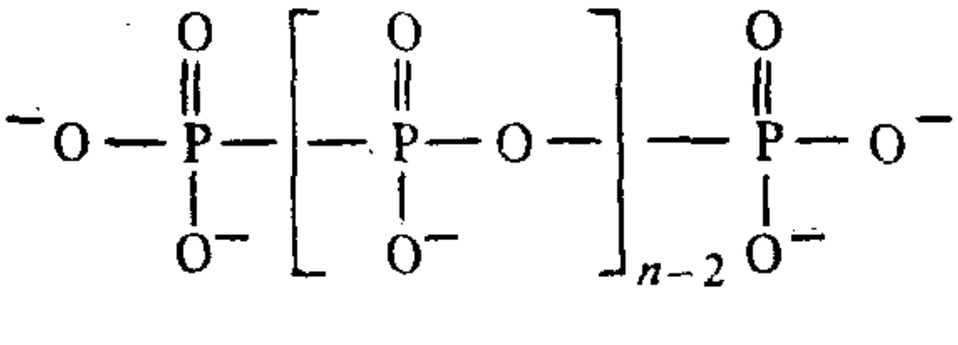
Разделение двоеточием атомов мостиковых лигандов (полимеры № 4 и № 14) указывает на связь этих атомов с другими фрагментами СПЗ: символ элемента перед двоеточием относится к атому, соединенному с центральным фрагментом, а после двоеточия стоит элемент, связанный с фрагментом, идущим непосредственно за мостиковым лигандом. В тех случаях, когда между одной и той же парой центральных атомов в СПЗ имеется несколько мостиковых лигандов, их названия располагают в порядке латинского алфавита, причем перед названием каждого «мостика» ставят греческую букву μ, а все названия помещают в квадратные скобки. Например:



катена-поли[медь[μ-хлор-бис-μ-(диэтилдисульфит-S:S′)]-медь-μ-хлоро]

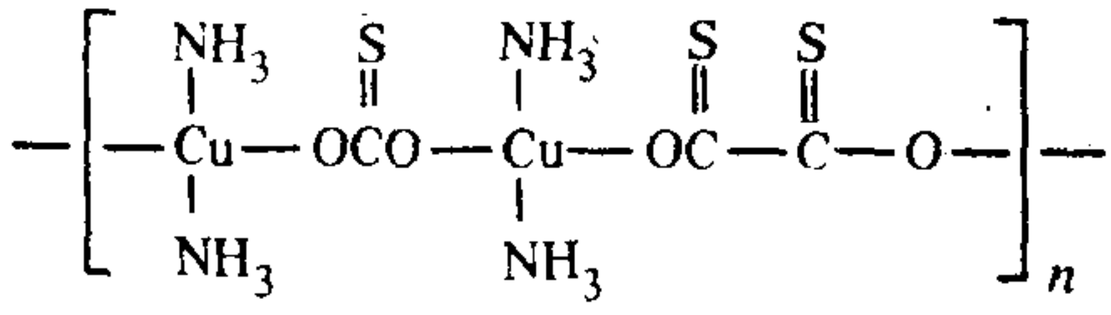
Цифра в круглых скобках после названия мостикового лиганда в квазиоднотяжевом полимере № 14 (табл. I-2) показывает заряд аниона дифенилфосфоновой кислоты в хелатном полимере.

Аналогично для полимерного аниона полифосфорной кислоты

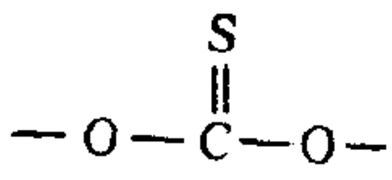


название будет *катена*-полифосфат[(*n*+2)—]. (Слагаемое 2 в круглых скобках учитывает две дополнительные концевые анионные группы.)

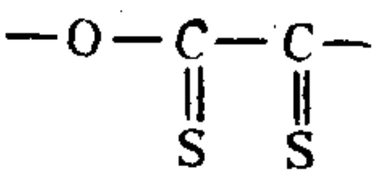
В названии координационного полимера



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

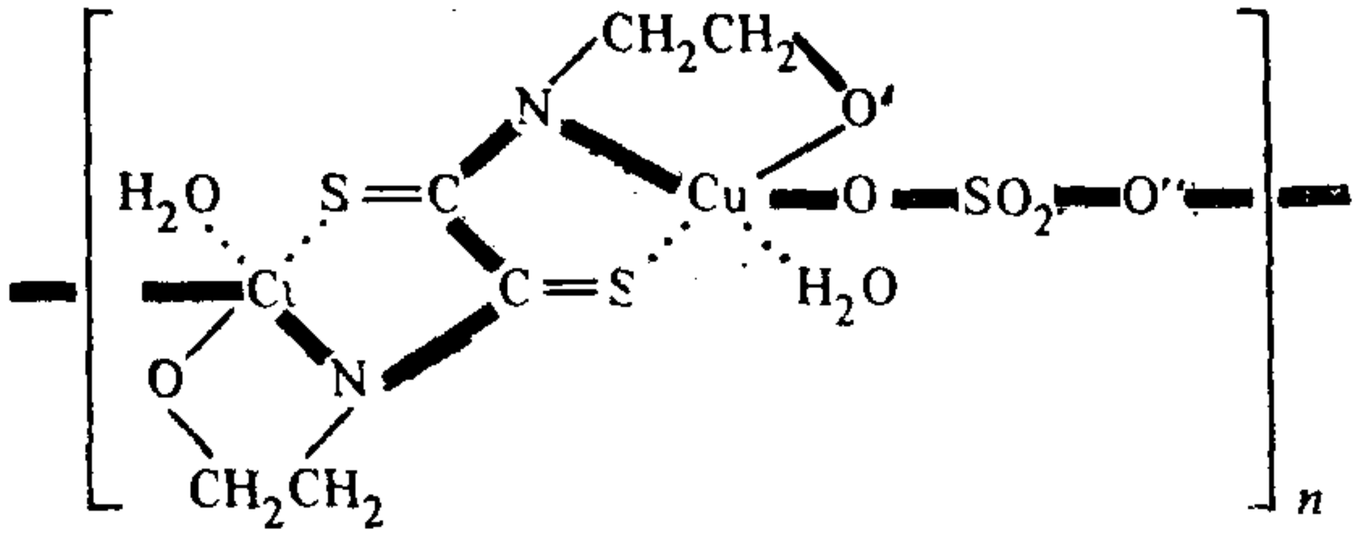


) и тиощавелевой кислот (мостиковый лиганд



). Воду и аммиак как нейтральные лиганды в координационных полимерах обозначают, как и в низкомолекулярных комплексах, префиксами аммин- и аква-.

Для иллюстрации приведем название полимера со следующим СПЗ:



катена - поли [(аквамедь) - μ - [N, N′-*бис*-(2 - гидроксиэтил)дитиооксамидо (2 —) - N, O, S′ : N′, O, S]-(аквамедь) -μ- сульфато - (2—)-O, O″]

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

§ 4. Номенклатура сополимеров

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

Систематическая номенклатура базируется на происхождении; в соответствии с ней название полимера состоит из приставки поли- и помещенного в круглые скобки перечисления названий исходных мономеров, причем между каждой парой мономеров помещается выделенное курсивом соединительное слово для обозначения порядка расположения звеньев двух типов друг относительно

друга. В табл. I-3 приведены семь типов последовательностей расположения звеньев в сополимерах с соответствующими соединительными словами и общими обозначениями, а также конкретные примеры названий. При записи названий мономеров правило старшинства можно не соблюдать, если это специально не оговорено. Когда известна природа концевых групп, их указывают перед названием сополимера с греческими буквами α и ω.

1. *Неустановленный тип сополимера.* В этом случае расположение звеньев исходных сомономеров А и В в цепи сополимера представляют в виде А—со—В и называют поли(А—со—В) (табл. I-3).

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

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

$$P[\ldots\text{ABC}\ldots] = P[\text{A}]\cdot P[\text{B}]\cdot P[\text{C}]\ldots = \Sigma P[i],$$

где P[А], P[В], P[С], ... — независимые вероятности появления в данном месте цепи указанных мономерных звеньев.

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

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

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

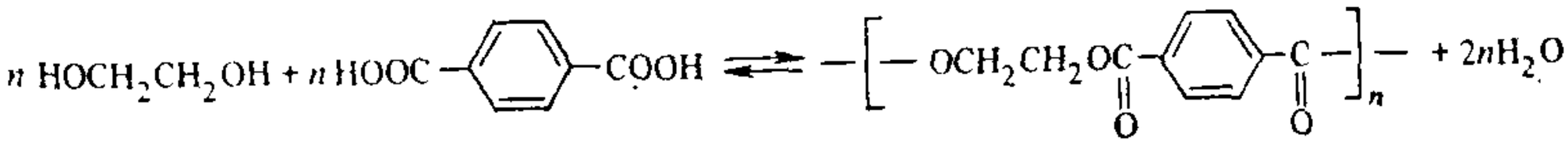


Таблица I-3. Названия основных типов сополимеров

A, B, C — мономерные звенья

Тип сополимера	Сокращенное соединительное слово	Название сополимера в общем виде по номенклатуре		Исходные мономеры	Название сополимеров из исходных мономеров по номенклатурам	
		систематической	альтернативной		систематической	альтернативной
Не установленный	*со*	Поли(A-*со*-B)	Сополи (A/B)	Стирол+метилметакрилат	Поли(стирол-*со*-метилметакрилат)	Сополи(стирол/метилметакрилат)
Случайный	*сл*	Поли(A-*сл*-B)	*сл*-Сополи-**(A/B)**	Этилен+винилацетат	Поли (этилен-*сл*-винилацетат)	*сл*-Сополи(этилен/винилацетат)
Статистический	*стат*	Поли(A-*стат*-B)	*стат*-Сополи-(A/B)	Стирол+бутадиен+акрилонитрил	Поли (стирол-*стат*-бутадиен-*стат*-акрилонитрил)	*стат*-Сополи(стирол/бутадиен/акрилонитрил)
Чередующийся	*чер*	Поли(A-*чер*-B)	*чер*-Сополи-(A/B)	Стирол+малеиновый ангидрид	Поли(стирол-*чер*-малеиновый ангидрид)	*чер*-Сополи(стирол/малеиновый ангидрид)
Периодический	*период*	Поли(A-*период*-B-*период*-C)	*период*-Сополи-(A/B/C)	Этилен-фенилфосфинат+метилакрилат+диоксид углерода	Поли (этиленфенилфосфинат-*период*-метилакрилат-*период*-диоксид углерода)	*период*-Сополи (этиленфенилфосфинат/метилакрилат/диоксид углерода)
Блок-сополимер	*блок*	Поли-A-*блок*-поли-B-*блок*-поли-C	*блок*-Сополи-(A/B/C)	Стирол+бутадиен+метилметакрилат	Полистирол-*блок*-полибутадиен-*блок*-полиметакрилат	*блок*-Сополи(стирол/бутадиен/метилметакрилат)
	то же	Поли-A-*блок*-X-*блок*-поли-поли-B	*блок*-Сополи-(A/B)-μ-X	Стирол+бутадиен (X = $SiMe_2$)	Полистирол-диметилсилилен-полибутадиен	*блок*-Сополи(стирол/бутадиен)-диметилсисилен
Привитые сополимеры	*прив*	Поли-A-*прив*-поли-B	*прив*-Сополи (A/B)	К полибутадиену привита цепь полистирола	Полибутадиен-*прив*-полистирол	*прив*-Сополи(бутадиен/стирол)
		Поли-A-*прив*-поли (B; C)	*прив*-Сополи-A/(B; C)	К полибутадиену привиты цепи полистирола и полиметилметакрилата	Полибутадиен-*прив*-(полистирол; полиметилметакрилат)	*прив*-Сополи(бутадиен/стирол; метилметакрилат)

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

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

— *поли*(этиленгликоль-*чер*-терефталевая кислота)-*со*-(этиленгликоль-*чер*-изофталевая кислота);

— поли[этиленгликоль-*чер*-(терефталевая кислота; изофталевая кислота)];

— поли(этилентерефталат-*со*-этиленизофталат).

5. *Периодические сополимеры,* как и чередующиеся, отличаются упорядоченным расположением звеньев, например: —ABBBABBBABBB— или —(ABBB)$_n$—; —ABACABACABAC— или —(ABAC)$_n$— и т. п.

Названия двух этих сополимеров будут:

поли(A-*период*-B-*период*-B-*период*-B),

поли(A-*период*-B-*период*-A-*период*-C).

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

— AAAAAAAAAAA — BBBBBBBBBBBB —

полиA-*блок*-полиB или A$_n$-*блок*-B$_m$

— AAAAAAAAAAA — BBBBBBBBBBBB — AAAAAAAAAAAA —

полиA-*блок*-полиB-*блок*-полиA или A$_n$-*блок*-B$_m$-*блок*-A$_k$-

— AABABBBAABA — BBBBBBBBBBBB — AAAAAAAAAAAA —

поли(A-*стат*-B)-*блок*-полиB-*блок*-полиA или (A-*стат*-B)$_k$-*блок*-B$_n$-*блок*-A$_m$

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

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

Если молекулы блок-сополимеров состоят из статистического набора блоков, например A$_k$-*блок*-B$_n$-*блок*-C$_m$-*блок*-A$_p$-*блок* C$_q$, то соединительное слово *блок* в их названии можно опустить и указанная последовательность может быть названа поли(полиA-*стат*-поли-B-*стат*-полиC).

В названии блок-сополимеров, в которых блоки связаны с помощью соединительных звеньев X, не являющихся частью блока,

название соединительного звена помещается в соответствующее место, а соединительное слово «*блок*» можно опустить. Так, сополимер A_n-*блок*-X-*блок*-C_m или A_n—X—C_m называют полиА-*блок*-X-*блок*-полиС или полиА-X-полиС.

При чередовании последовательности блоков —A_n—B_m—C_k— в индексе ставится соответствующее число:

$(A_n$-*блок*-B_m-*блок*-$C_k)_4$ → тетракис(полиА-*блок*-полиВ-*блок*-полиС)

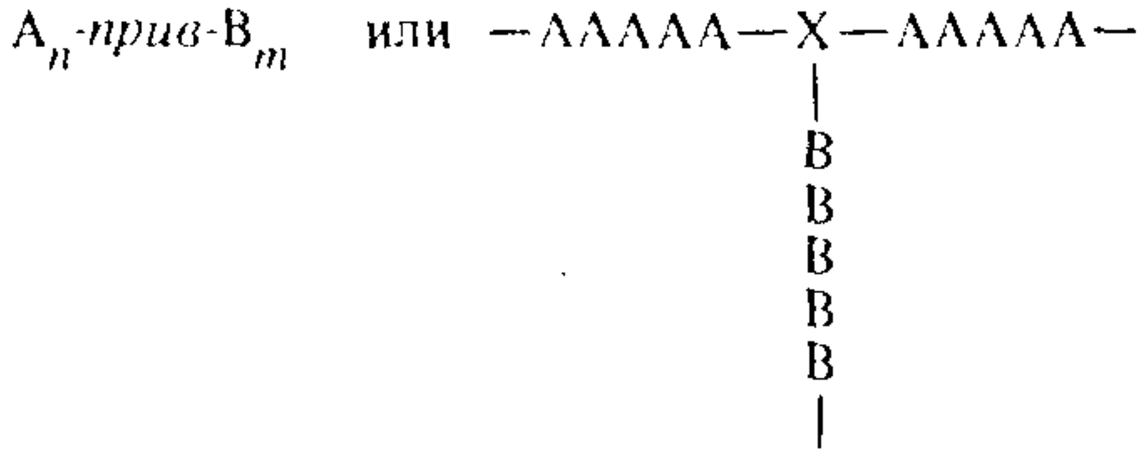
$(A_n$-*блок*-B_m-*блок*-$C_k)_p$ → поли(полиА-*блок*-полиВ-*блок*-полиС)

Там, где можно точно указать длину блока, вместо приставки поли- используют соответствующую греческую приставку, обозначающую это число. Для коротких последовательностей вместо приставки поли- применяют приставку олиго-. Например: A_c-*блок*-B_{10} → олигоА-*блок*-декаВ; (A_c-*блок*-В-*блок*-$C_5)_n$ → поли(олигоА-*блок*-поли,В-*блок*-пентаС), где c — целое число, соответствующее степени полимеризации олигомерной последовательности.

Аналогично сополимер, образованный из олиго(адипиновая кислота-*чер*-1,4-бутадиола) и олиго(2,4-толуилендиизоцианат-*со*-1,3-пропандиола) в присутствии триметилолпропана, имеет название поли[олиго(адипиновая кислота-*чер*-1,4-бутандиол)-*со*-*олиго*-(2,4-толуилендиизоцианат-*со*-1,3-пропандиол)-*со*-триметилолпропан].

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

A_n-*прив*-B_m или



и соответствующее название: полиА-*прис*-полиВ, где первое название (в данном случае А) соответствует звеньям, образующим основную цепь, а второе (В) — образующим боковую цепь. Кроме приведенных в табл. I-3 примеров привитых сополимеров можно также указать на возможность прививки цепей к линейным сополимерам типа:

(A-*стат*-$B)_n$-*прив*-C_m → поли(A-*стат*-B)-*прив*-полиС

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

(A_k-*блок*-$B_p)_n$-*прив*-C_m → (полиА-*блок*-полиВ)-*прив*-полиС

Например: (полибутадиен-*блок*-полистирол)-*прив*-полиакрилонитрил, т. е. полиакрилонитрил, привитый на блок-сополимер полибутадиенполистирол в неопределенных местах цепи.

A_k-*блок*-(B_n-*прив*-C_m), или полиА-*блок*-(полиВ-*прив*-полиС), или (полиВ-*прив*-полиС)-*блок*-полиА; например: полибутадиен-*блок*-(полистирол-*прив*-полиакрилонитрил) или (полистирол-*прив*-полиакрилонитрил)-*блок*-полибутадиен, т. е. блок-сополимер полистирола и полибутадиена с привитыми на блоки полистирола цепями полиакрилонитрила.

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

В случае присоединения к основной цепи нескольких привитых цепей, число которых известно, используют соответствующую числовую приставку: A_n-(*прив*-B_m)$_5$→полиА-*пента*-(*прив*-полиВ), например полистирол-*пента*-(*прив*-полиметилметакрилат). По этой схеме можно назвать и «звездообразные сополимеры»: A_n-блок-[X-(*прив*-B_m)$_2$]-*блок*-A_q→полиА-*блок*-[X-*бис*-(*прив*-полиВ)]-блок-полиА; например: 1) полистирол-*блок*-силантетраил-*бис*-(*прив*-полибутадиен)]-*блок*-полистирол, т. е. по две цепи полистирола и полибутадиена присоединены к одному центральному атому Si; 2) полибутадиен-*блок*-[титантетраил-*прив*-(полистирол; полиметилметакрилат)]-блок-полиизопрен. В этом случае назван звездчатый сополимер, в котором к центральному атому титана присоединены цепи полибутадиена, полиизопрена, полистирола и полиметилметакрилата.

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

Альтернативная номенклатура допускается к применению в случае более простых по строению сополимеров, когда их точное название может быть дано в более сжатом виде. В соответствии с альтернативной номенклатурой название сополимера складывается из выделенного курсивом префикса, обозначающего тип сополимера (*стат, чер, сл, блок, прив*), приставки сополи- и помещенных в скобки названий исходных мономеров, разделенных косой чертой. В случае известных концевых групп их указывают в начале с помощью префиксов α и ω, а звенья, соединяющие блоки, упоминают после основного названия, используя символ μ. Для названия сополимеров по альтернативной номенклатуре порядка старшинства мономеров не используют, основываясь лишь на последовательности расположения мономерных звеньев в мо-

лекулах. В случае привитых сополимеров сначала называют основные цепи. Приведенные в табл. I-3 названия некоторых сополимеров по систематической и альтернативной номенклатурам показывают, что во многом они близки, но первая имеет преимущества в случае более сложно построенных сополимеров.

Глава 3

КЛАССИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

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

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

§ 1. Классификация по процессам образования полимеров (или по происхождению)

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

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

$$n\,CH_2=CHX \longrightarrow -\left[-CH(X)CH_2-\right]_n-$$

или циклического соединения

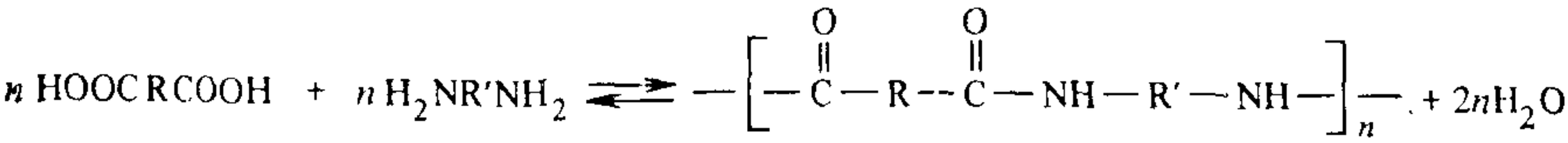
$$n\,R\frown A \longrightarrow -\left[-R-A-\right]_n-$$

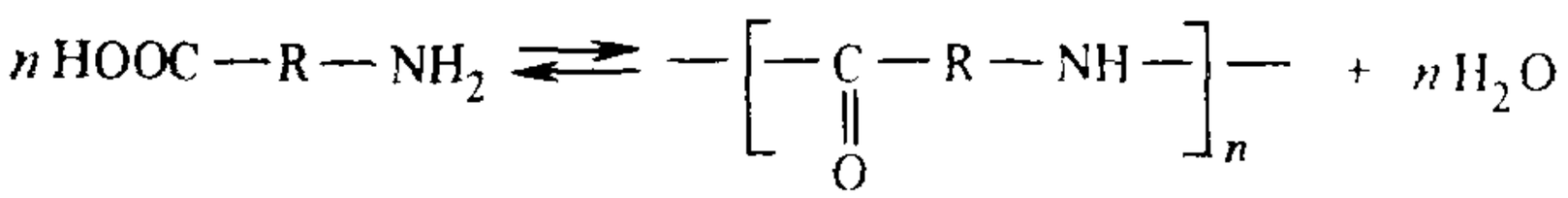
Элементный состав полимеризационного ВМС и его мономера одинаков.

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

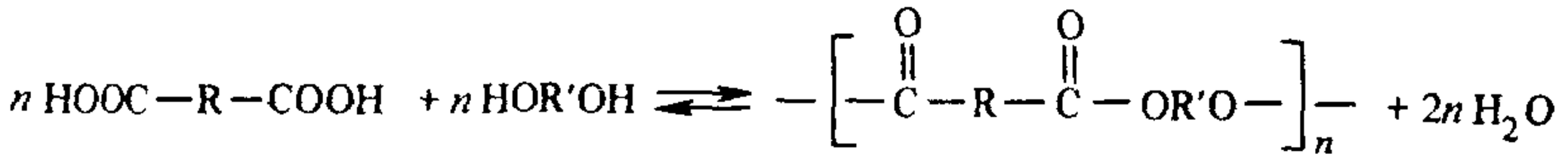
мономера или смеси мономеров. Рассмотрим некоторые типичные реакции поликонденсации:

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

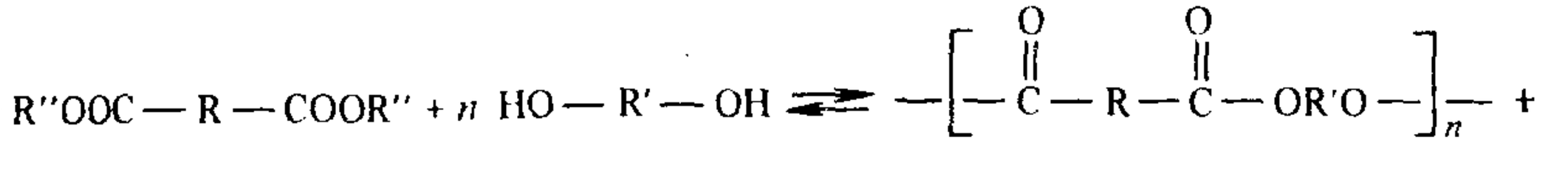




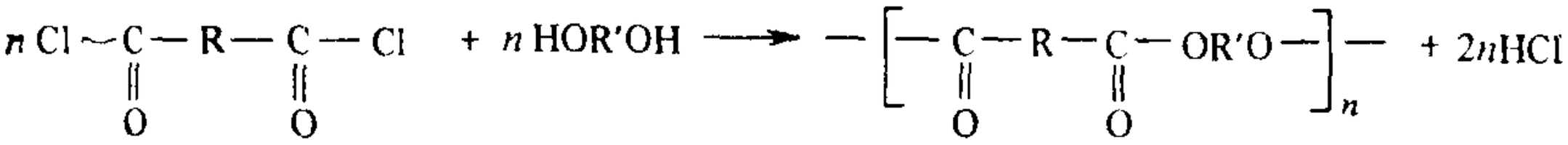
— полиэтерификация — образование сложных полиэфиров при непосредственном взаимодействии дикарбоновых кислот и дигидроксисоединений:



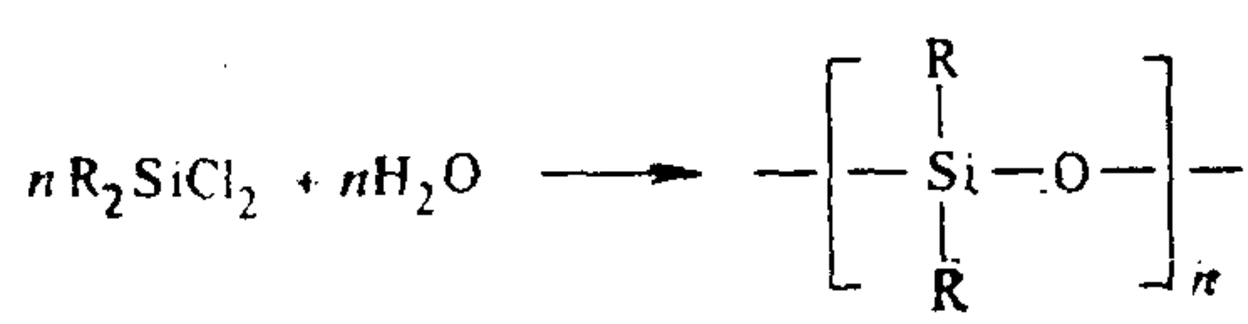
при полипереэтерификации диэфиров дикарбоновых кислот дигидроксисоединениями:



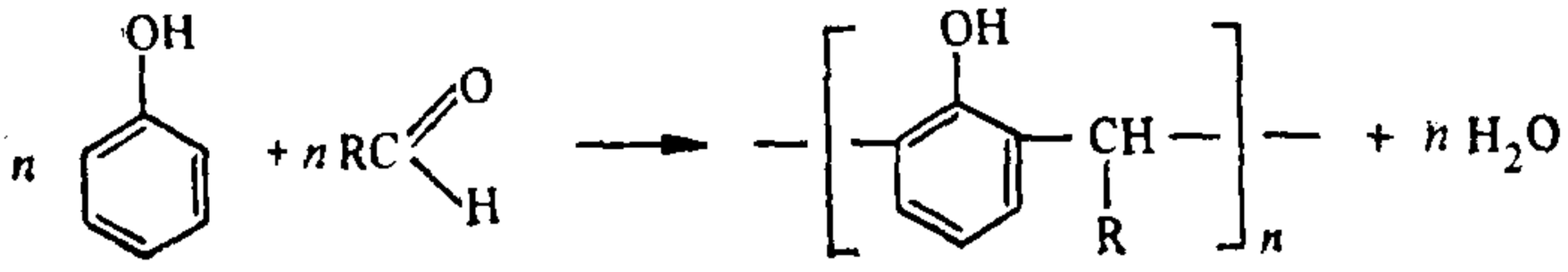
или при взаимодействии дихлорангидридов дикарбоновых кислот с дигидроксисоединениями:



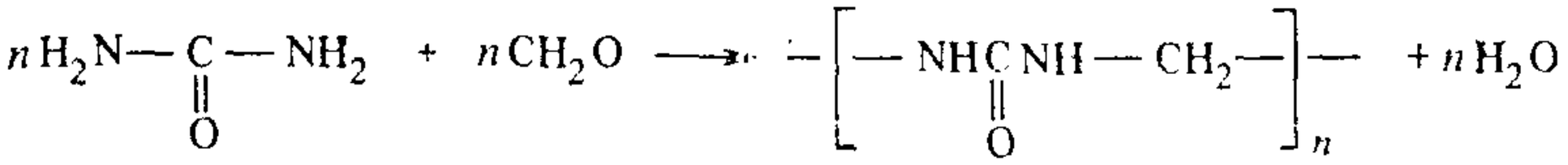
— гидролитическая поликонденсация органохлорсиланов (синтез полиорганосилоксанов):



— поликонденсация фенола с альдегидами при получении фенолоальдегидных полимеров:



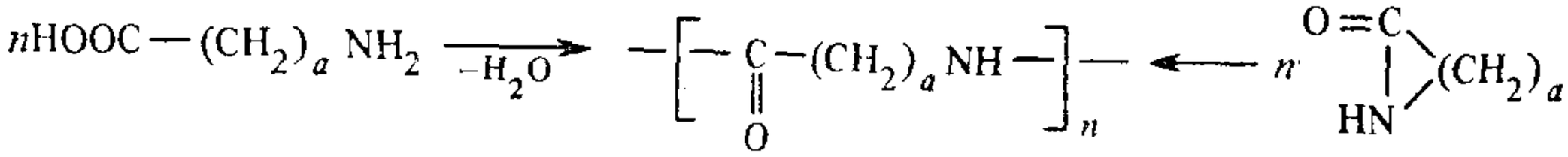
— поликонденсация мочевины с формальдегидом:



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

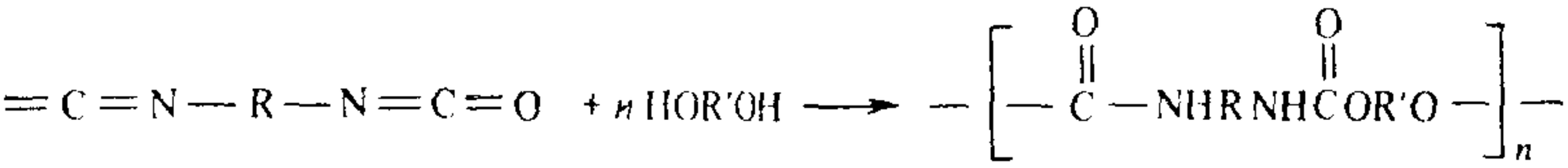
Классификация, базирующаяся на способах синтеза или происхождении полимеров, несмотря на ее простоту, обнаруживает ряд недостатков и не позволяет провести всеобъемлющей систематизации ВМС.

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



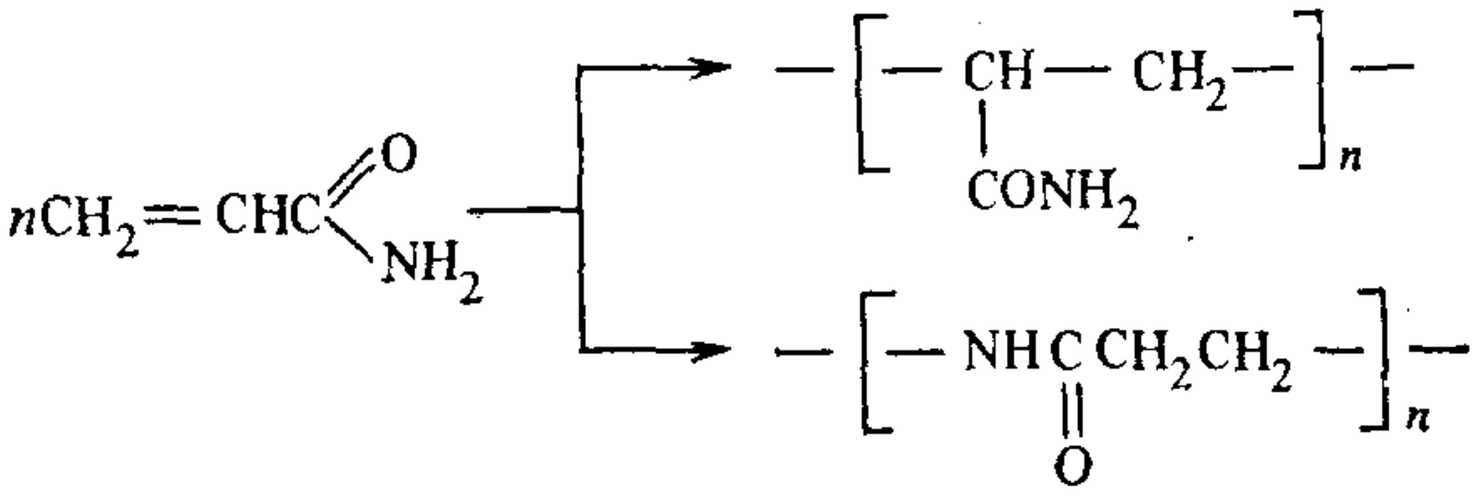
Левая реакция — типичный процесс поликонденсации, правая — полимеризации; к какому типу тогда отнести образующийся полимер — к поликонденсационному или полимеризационному?

Полиуретаны получают взаимодействием диизоцианатов и дигидроксисоединений:



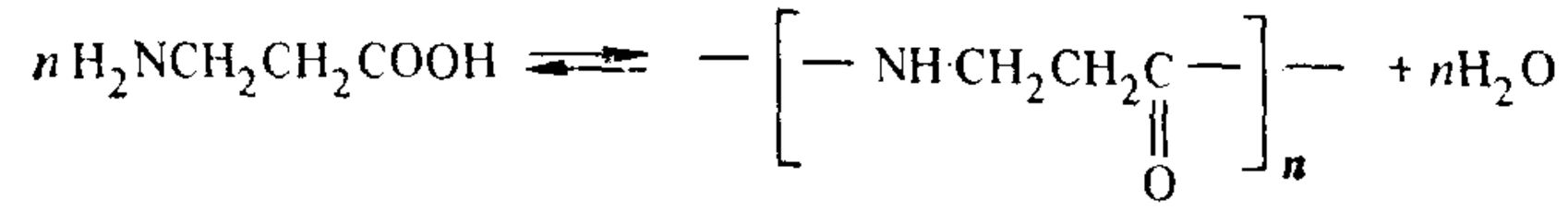
В результате этой реакции выделения побочного низкомолекулярного продукта не происходит, состав смеси мономеров соответствует составу образующегося полимера, хотя сам он по строению элементарного звена и по специфике реакции его образования является типично поликонденсационным.

Известно, что полимеризация акриламида может проходить по двум направлениям:



и оба по формальному признаку (отсутствие выделения побочного низкомолекулярного соединения) относятся к полимеризационным

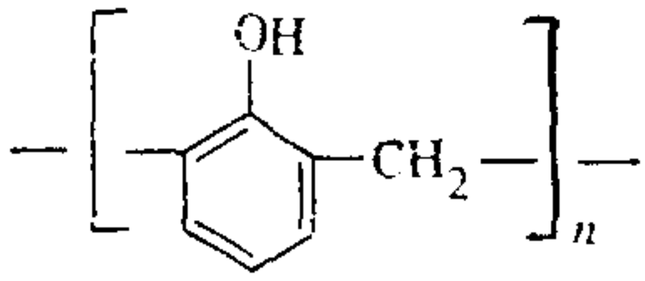
процессам, хотя во второй реакции образуется полиамид — поли-β-аланин, который можно представить как продукт поликонденсации β-аланина (аминопропионовой кислоты):



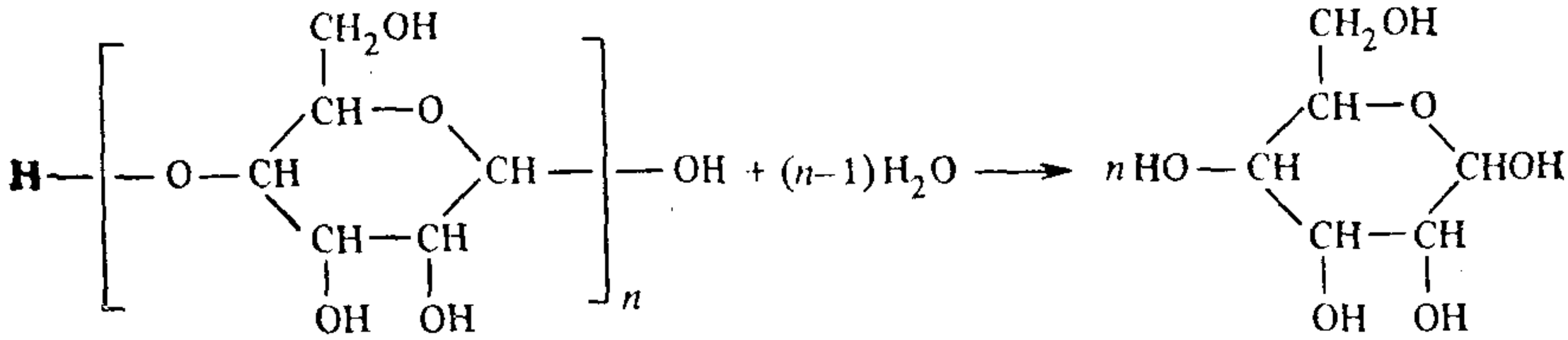
Во избежание ошибок при определении класса полимеров было предложено различать их по химическому строению составных звеньев. По этому принципу конденсационными называют полимеры, СПЗ которых соединены различными функциональными группами — сложноэфирными, амидными, уретановыми, простыми эфирными, аминными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

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

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



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



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

Остальные полимеры относят к полимеризационным. Полиэтилен может быть синтезирован как полимеризацией этилена, так и разложением диазометана (схема реакций на с. 25), причем выделение азота при синтезе из диазометана позволяет отнести этот процесс к поликонденсации, а образующийся при этом полиэтилен, следовательно, должен являться конденсационным полимером?! В то же время полиэтилен по классификации Карозерса — типично полимеризационный полимер, так как в составе его звеньев нет функциональных групп.

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

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

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

Гетероцепные полимеры также подразделяют по типу гетероатомов: гетероцепные органические (полиэфиры, полиамиды, полиуретаны), гетероцепные элементоорганические (поликарбосиланы — полимеры, содержащие в основных цепях атомы углерода и кремния), гетероцепные с неорганической главной цепью макромолекул и органическими боковыми радикалами (полидиорганосилоксаны $-[-Si(R)_2-O-]_n-$, полидиорганофосфазены $-[P(R_2)=N-]_n-$.

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

§ 2. Общая классификация полимеров

Предложенная в 1977 г. В. В. Коршаком, Н. А. Платэ и сотр. общая классификация полимеров [6] базируется на последовательном делении исходного множества полимеров по одному классификационному признаку — по изменению химического строения основной цепи макромолекул. Принятие этого признака за основу позволяет обеспечить однозначность группировки полимеров, соблюсти правило непересечения и последовательность деления множества вплоть до индивидуальных представителей (см. табл. на I форзаце).

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

Гетероцепные полимеры содержат в основной цепи атомы различных элементов.

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

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

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

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

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

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

Рассмотренная общая классификация полимеров используется для создания информационно-поискового языка и автоматизированных поисковых систем.

§ 3. Реакции образования макромолекул

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

Цепную полимеризацию в общем виде можно представить схемой

$$M_i + M \rightarrow M_{i+1},$$

$$M_{i+1} + M \rightarrow M_{i+2} \text{ и т. д.},$$

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

В случае ступенчатой полимеризации

$$M_i + M_j \rightarrow M_{i+j},$$

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

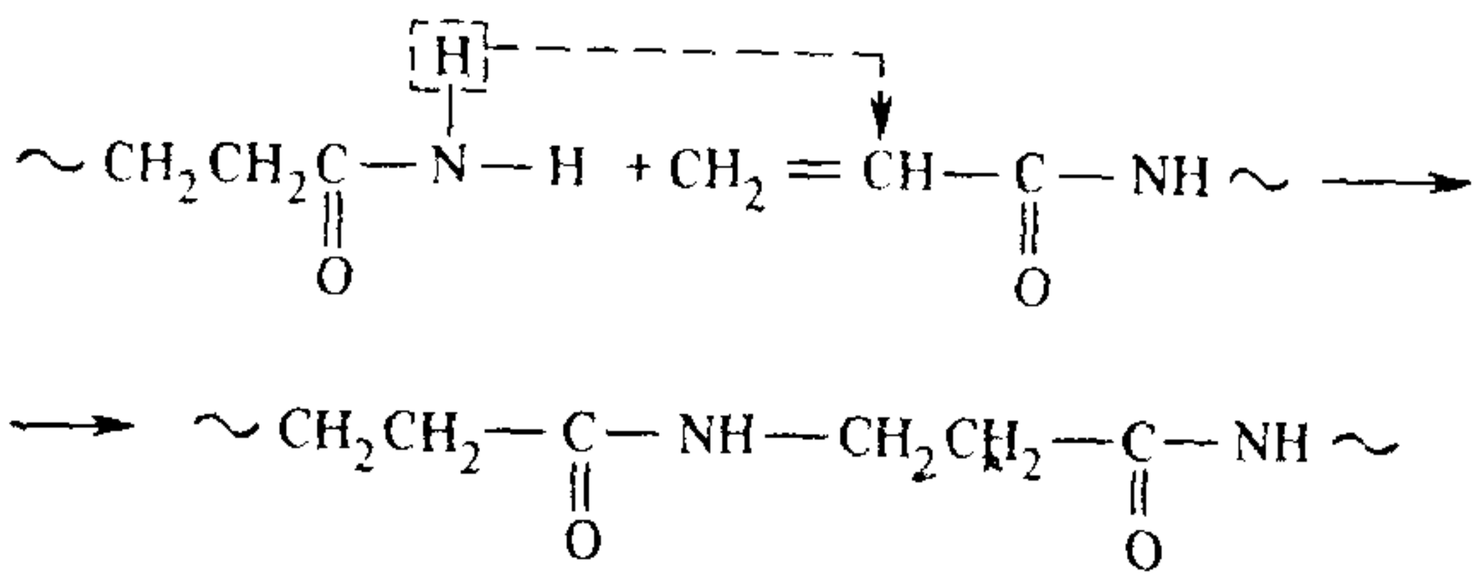
Следствием различного характера роста макромолекул в ступенчатой и цепной полимеризации является ряд присущих им отличий. Так, в ступенчатом процессе мономер исчерпывается значительно быстрее, и завершающие стадии, на которых формируются наиболее длинные цепи, включают в основном реакции между молекулами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

После определенного начального периода скорость цепной полимеризации остается более или менее постоянной до уменьшения концентрации активных центров. В ступенчатом процессе скорость реакции максимальна в начале и постепенно уменьшается с конверсией по мере уменьшения концентрации взаимодействующих между собой концевых функциональных групп растущих цепей.

По мере процесса полимерообразования вязкость реакционной системы возрастает, что существенно затрудняет подвижность ак-

тивных центров растущих цепей и взаимодействие их между собой: поэтому при ступенчатой полимеризации труднее получить высокомолекулярные продукты. В цепной полимеризации молекулы мономера сохраняют достаточную подвижность и на завершающей стадии, что обеспечивает необходимые для их взаимодействия контакты с растущими центрами и рост цепи. Поэтому в цепных процессах образуются, как правило, более высокомолекулярные продукты.

В зависимости от строения мономера и условий его превращения в полимер он может полимеризоваться как по цепному, так и по ступенчатому механизмам. На с. 42 приведена схема полимеризации акриламида; образование полиакриламида за счет раскрытия двойных связей C=C — процесс цепной, а образование поли-β-аланина — ступенчатый, протекающий по схеме



Известна также смешанная ступенчато-цепная полимеризация.

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

— радикальные (активный центр — радикал или макрорадикал);

— ионные (активный центр — анион, катион или, соответственно, макроанион, макрокатион);

— ионно-координационные (активные центры — анион или катион, для взаимодействия с которыми молекула мономера вследствие координационного взаимодействия соответствующим образом ориентируется в пространстве);

— реакции с участием активных центров, содержащих электрононенасыщенные атомы (карбены R_2C, силилены R_2Si, где R — H, галоген, органический радикал);

— реакции нуклеофильного или электрофильного замещения.

Основные закономерности цепных и ступенчатых реакций образования макромолекул с участием различных по природе активных центров изложены в III и IV частях данного учебника.

Глава 4

ОСОБЕННОСТИ МОЛЕКУЛЯРНОГО СТРОЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Длинноцепочечное строение полимерных молекул обусловливает специфический, присущий только высокомолекулярным соединениям комплекс физических свойств. Ниже кратко рассмотрены некоторые из особенностей физических свойств линейных полимеров.

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

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

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

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

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

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

§ 1. Механизмы гибкости полимерных молекул

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

тысяч и даже десятков тысяч. Так, для макромолекулы полиизобутилена $-[-C(CH_3)_2CH-]_n-$ с молекулярной массой 5,6 млн. отношение $L/d \sim 30\,000$ при $L \sim 15$ мкм.

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

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

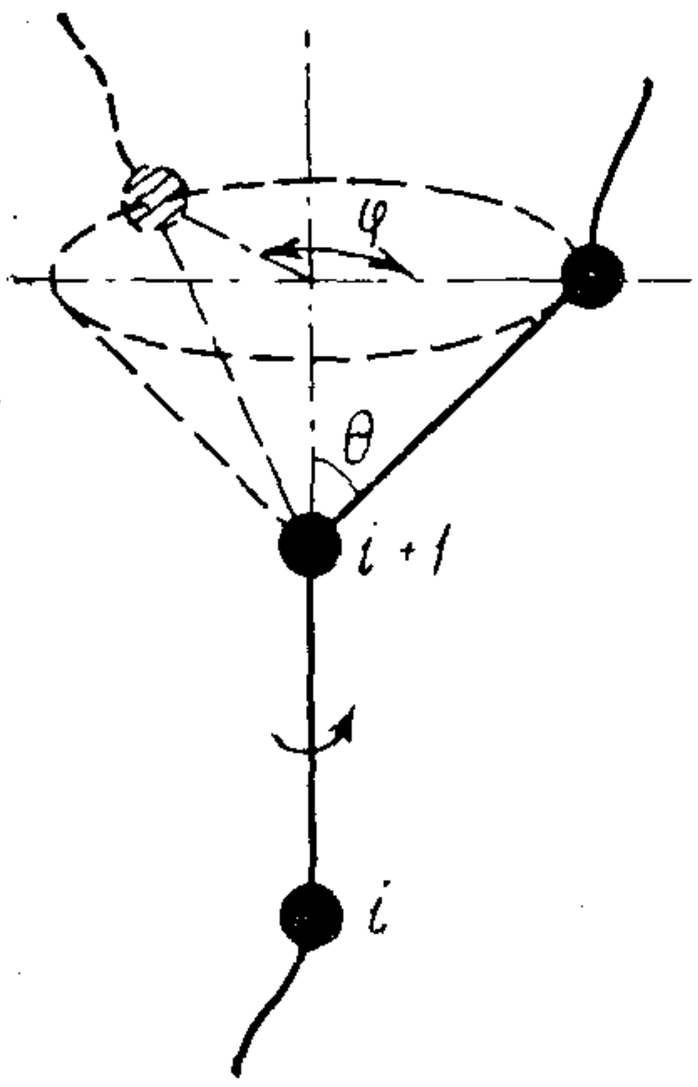
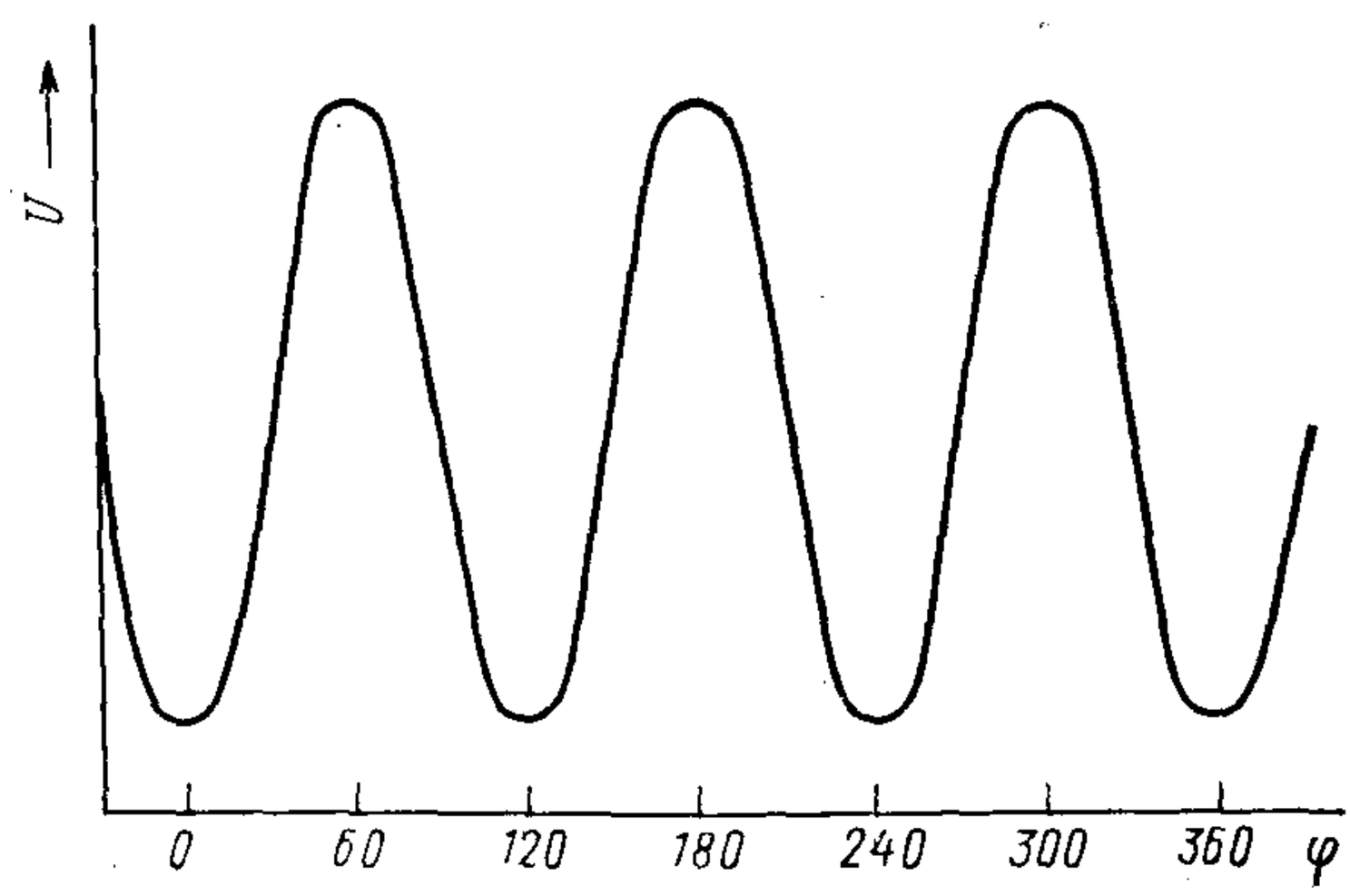


Рис. I-3. Схематическое изображение вращения между i-м и $(i+1)$-м атомами углерода в макромолекуле карбоцепного полимера



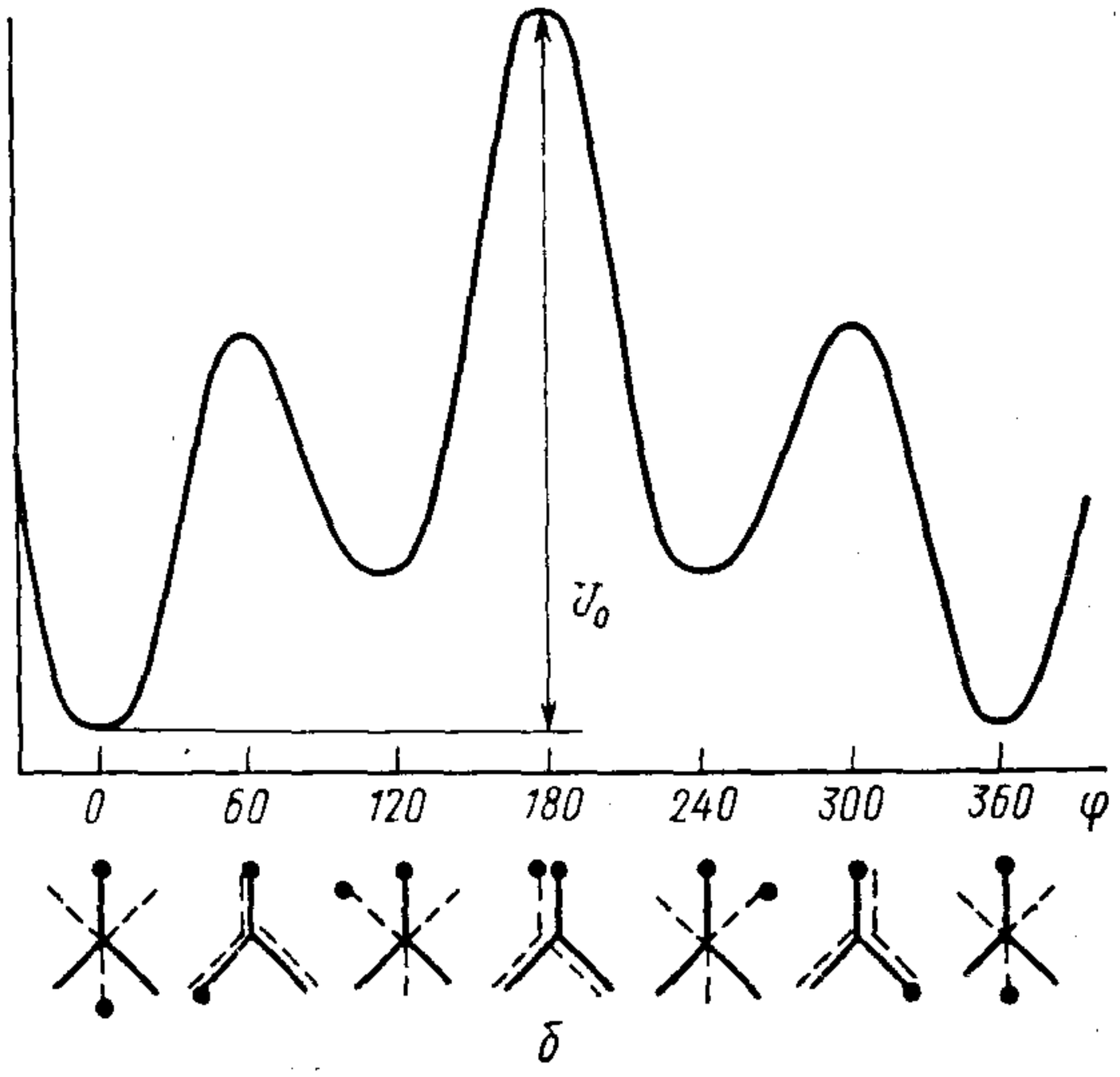


Рис. I-4. Зависимость потенциальной энергии внутреннего вращения в молекулах этана (*а*) и 1,2-дихлорэтана (*б*) от угла поворота φ. Внизу — ньюменовские проекции молекулы 1,2-дихлорэтана: черными кружками обозначены атомы хлора, атомы водорода не показаны

На рис. I-3 приведено схематическое изображение участка макромолекулы такого полимера (без обозначения боковых заместителей). Как следует из рисунка, поворот вокруг связи, соединяющей i и $(i+1)$ атомы цепи, приведет к существенному изменению взаимного расположения различных участков макромолекулы и тем большему, чем больше угол поворота φ. Следовательно, изгибание макромолекул возможно вследствие вращения вокруг осей связей между атомами, образующими основную цепь.

Однако такое вращение практически никогда не является свободным, так как тормозится взаимодействием боковых заместителей, связанных с атомами, между которыми осуществляется вращение. Рассмотрим это торможение на низкомолекулярной модели — дихлорэтане. Энергия молекулы дихлорэтана изменяется в зависимости от взаимного расположения атомов хлора и водорода относительно связи С—С (рис. I-4); в соответствии со значениями этой энергии может быть выделено несколько пространственных форм молекулы, называемых конформациями *. Наиболее энергетически невыгодна *цис*-конформация молекулы дихлорэтана вследствие взаимного отталкивания находящихся на минимальном расстоянии друг от друга атомов хлора. Наиболее устойчива (обладает меньшей потенциальной энергией) *транс*-конформация. Две другие конформации, характеризующиеся минимумами на кривой зависимости потенциальной энергии молекулы от угла поворота вокруг оси связи С—С молекулы 1,2-дихлорэтана и имеющие углы поворота 120 и 240°, соответствуют *гош*-конформациям (рис. I-4). В литературе конформации, изменяющиеся вследствие вращения, называют также ротамерами. Ротамеры — это наиболее простой тип конформеров.

Энергию, необходимую для перехода молекулы из конформации с минимальной потенциальной энергией в конформацию с максимальной энергией, называют *потенциальным барьером внутреннего вращения* U_0 (рис. I-4). Значения U_0 для большинства органических соединений невелики и в зависимости от природы боковых заместителей составляют ~8—25 кДж/моль (для этана — 11,7; для 1,2-дихлорэтана — несколько более 16,7 кДж/моль). Такую энергию молекулы легко получают в процессе теплового движения и переходы между конформациями осуществляются с высокой скоростью (10^{10} $с^{-1}$), поэтому выделить конформеры 1,2-дихлорэтана невозможно, хотя их существование доказано спектроскопически.

Рассмотренная на примере 1,2-дихлорэтана конформационная ситуация сохраняется и при переходе к полимерам. Если представить, что на рис. I-3 изображен участок макромолекулы поливинилхлорида, на котором элементарные звенья соединены по типу

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

«хвост к хвосту», т. е. и i-й и $(i+1)$-й атомы С имеют в качестве заместителей атомы Cl, то в первом приближении изменение потенциальной энергии рассматриваемого участка цепи при вращении будет почти таким же, как и в случае дихлорэтана. Ближний конформационный порядок этого участка будет определяться равновесным содержанием наиболее устойчивых одной *транс-* и двух *гош*-конформаций и скоростью перехода между ними.

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

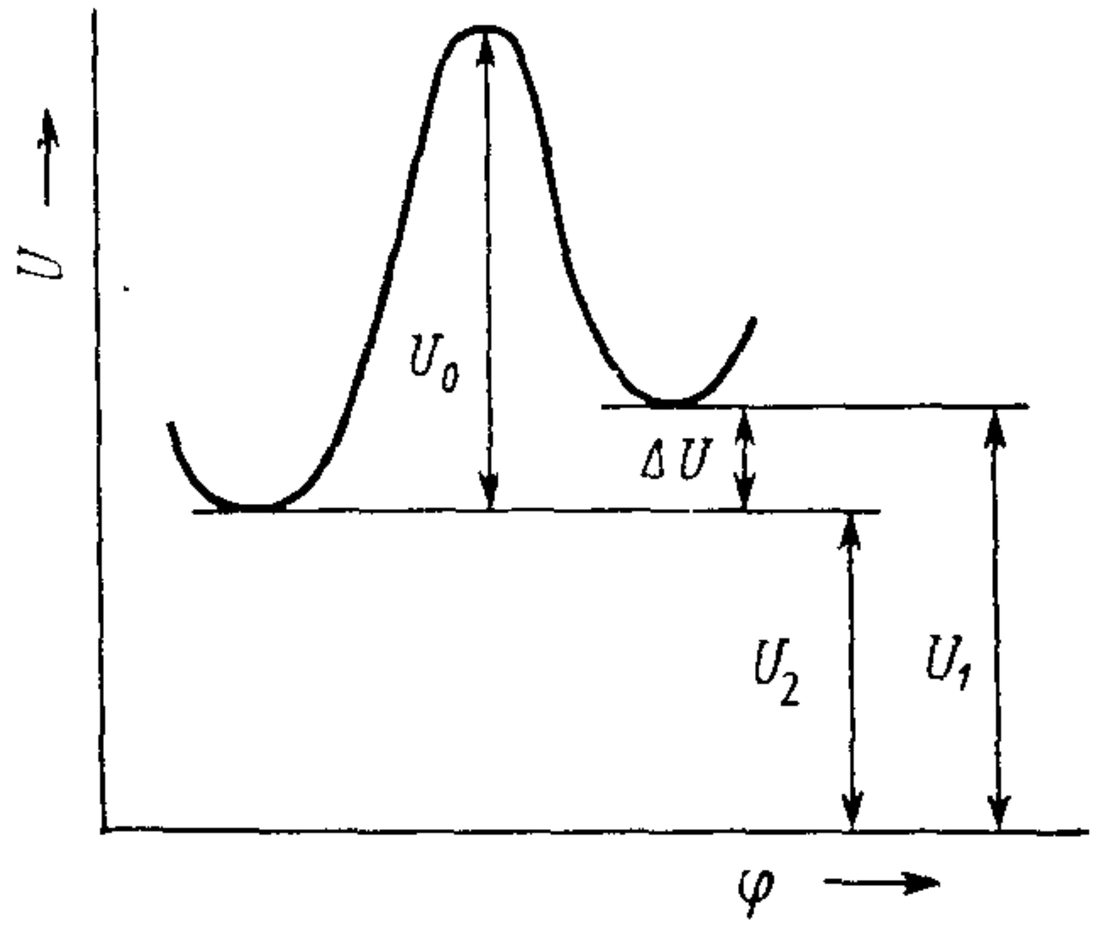


Рис. I-5. Изменение потенциальной энергии участка углеводородной цепи в зависимости от угла поворота φ

Поэтому изменение потенциальной энергии участка макромолекулы в зависимости от угла поворота вокруг какой-либо связи может иметь более сложный характер, чем в случае дихлорэтана, однако в любом случае на такой реальной зависимости будут присутствовать минимумы и максимумы (рис. I-5), характеризующие гибкость макромолекулы. Разность энергий двух конформаций с минимальной потенциальной энергией ΔU характеризует гибкость цепи, реализуемую при термодинамическом равновесии, — *термодинамическую гибкость*.

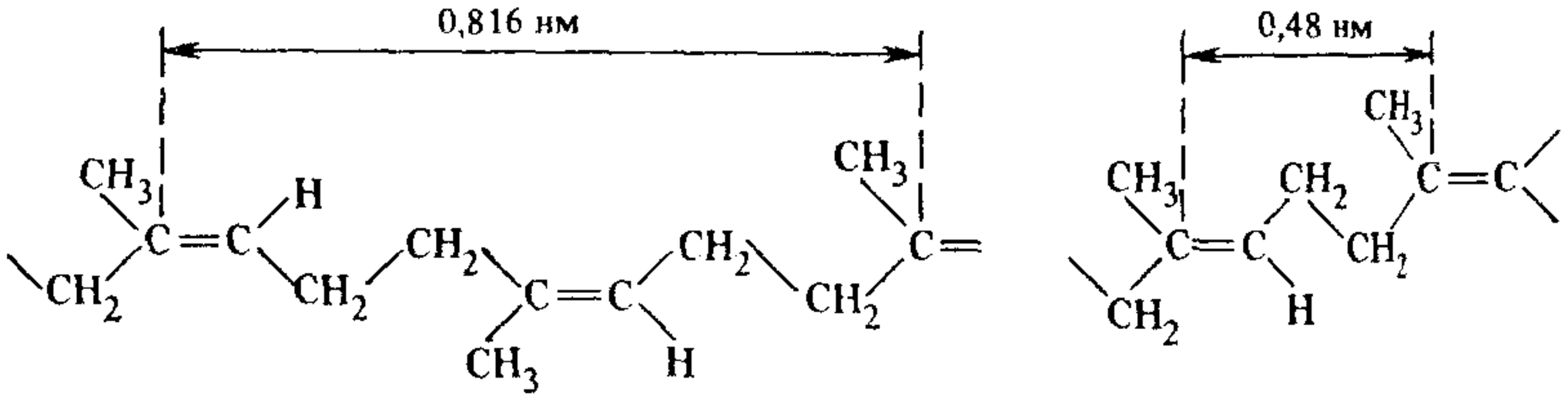
Термодинамическая гибкость дает представление о способности полимерной цепи к конформационным переходам и о возможности таких переходов. Но чтобы такой переход произошел, необходима энергия U_0, соответствующая потенциальному барьеру внутреннего вращения. Именно величина этого барьера определяет скорость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

Наличие в составе СПЗ полимера двойной связи может сказаться на гибкости цепей, так как двойная связь по своей природе не допускает вращения без разрыва этой связи. Следовательно, все четыре заместителя у атомов, соединенных двойной связью,

занимают в пространстве фиксированное положение, изменить которое можно, лишь временно разорвав π-связь и осуществив вращение вокруг одинарной σ-связи.

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

такие, как малеиновая (*цис*-изомер при R=H, R′=COOH) и фумаровая (*транс*-изомер) кислоты. Если в приведенных выше формулах R=H *или любой органический радикал*, а R′ — отрезки полимерных цепей произвольной длины, то для таких макромолекул с двойными связями в основной цепи также должно быть характерно наличие *цис-, транс*-изомерии, т. е. существование устойчивых изомерных форм. Типичным примером различных конфигураций цепных молекул являются различные полидиены: полиизопрен, полибутадиен. Так, натуральный каучук представляет собой *цис*-конфигурацию полиизопрена, а этот же полимер с *транс*-конфигурацией цепей известен как гуттаперча:



цис-изомер

транс-изомер

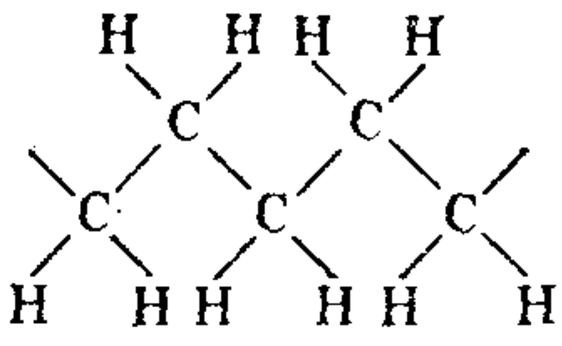
Натуральный каучук и гуттаперча построены из одинаковых элементарных звеньев, но отличаются пространственным расположением отдельных частей этих звеньев и, следовательно, периодом идентичности. Вообще *период идентичности* — это минимальный участок или отрезок цепи, полностью передающий пространственное строение макромолекулы. В макромолекуле гуттаперчи период идентичности (0,48) совпадает с СПЗ, в натуральном каучуке он включает два СПЗ (то, что по линейным размерам он не отвечает удвоенному периоду идентичности гуттаперчи, обусловлено некоторыми различиями валентных углов и длин связей в *цис-* и *транс*-конфигурациях). Наличие устойчивых конфигураций у полиизопрена и других полиенов не исключает возможности существования их макромолекул в различных конформациях и пере-

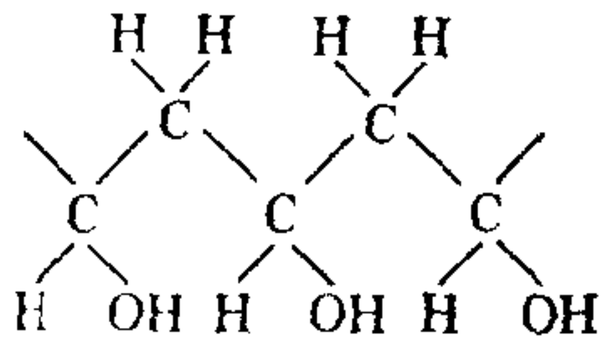
* Конфигурацией называют такое взаимное расположение атомов и групп атомов в молекуле, которое нельзя изменить без разрыва химической связи.

ходов между ними. Если пространственная структура цепи не «зафиксирована» фазовым состоянием полимера (т. е. он не является кристаллическим), то сохраняется вероятность вращения вокруг одинарных σ-связей и конформационных переходов, которые, как нетрудно представить исходя из приведенных формул полиизопрена и схемы вращения на рис. I-3, не изменят конфигурации цепи, но приведут к изменению ее конформации.

§ 2. Пространственные формы макромолекул регулярных и линейных однотяжных полимеров

Основная цепь молекул полимеров типа $-[-CHR-CH_2-]_n-$, где асимметрический заместитель R достаточно мал, имеет пространственную форму плоского транс-зигзага, например полиэтилен или регулярно построенный поливиниловый спирт:





Здесь период идентичности совпадает с элементарным звеном (но не с СПЗ, как в полиэтилене!). Однако для большинства регулярных линейных однотяжных полимеров с асимметрическим заместителем R $-[CHR-CH_2-]_n-$ вследствие взаимодействия этих заместителей плоский транс-зигзаг становится энергетически невыгодным и цепь сворачивается в спираль, в которой боковые заместители оказываются более удаленными друг от друга (рис. I-6).

В общем виде тип спирали обозначают Au/t, где A — класс спирали, показывающий, сколько атомов входит в мотив цепи (в данном случае в СПЗ); u и t — числа, показывающие, соответственно, сколько мотивов (СПЗ) и сколько витков спирали входит в период идентичности данной макромолекулы. В табл. I-4 приведены примеры спиралей макромолекул некоторых регулярных линейных однотяжных полимеров. Например, в цепи изотактического полипропилена $-\left[-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\right]_n-$ каждое последующее звено повернуто относительно предыдущего на 120°, виток спирали включает 3 звена (мотива СПЗ), спираль обозначают 2-3/1 и один виток соответствует периоду идентичности. Часто в обозначении спиралей их класс не дают, ограничиваясь только указанием числа мотивов и витков в периоде идентичности.

Форма спирали 2-3/1 для макромолекул изотактических полистирола и полипропилена свидетельствует о чередовании *транс-* и *гош*-поворотных изомеров, что наглядно видно из проекции це-

пи на плоскость, перпендикулярную направлению главной цепи. Для спирали 2-3/1 каждый радикал R расположен под углом 120° по отношению к предыдущему и любой из них находится в пространстве под следующим четвертым, если смотреть сверху на ось спирали (рис. I-6, *б*).

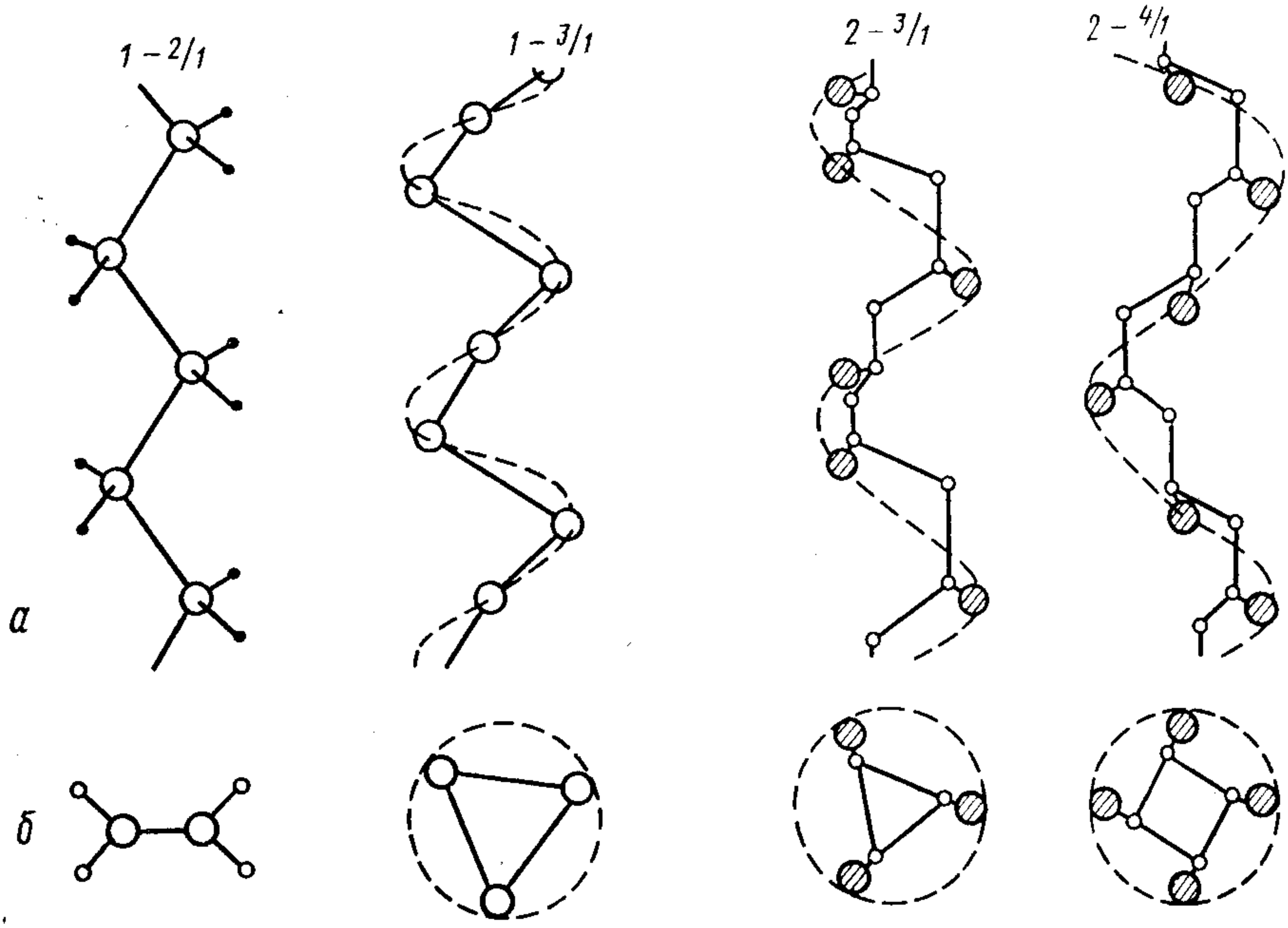


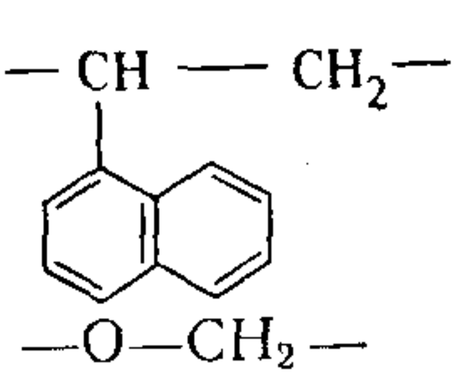
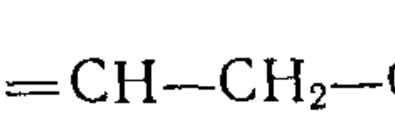
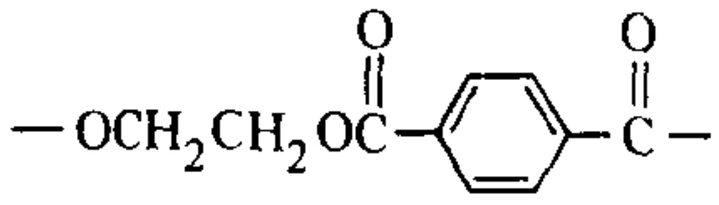
Рис. I-6. Формы спиралей некоторых изотактических полимеров (*а*) и их проекции на плоскость, перпендикулярную оси макромолекулы (*б*):

светлые кружки — атомы, образующие основные цепи, заштрихованные кружки — боковые заместители R в СПЗ формулы $-\left[-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}H-CH_2-\right]_n-$ остальные боковые заместители в спиралях 1-3/1, 2-3/1 и 2-4/1 не показаны

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

Приведенные в табл. I-4 параметры спиралей регулярных линейных полимеров получены на основании данных рентгеноструктурного анализа, так как эти полимеры легко кристаллизуются и пространственное положение составляющих их атомов и радикалов зафиксировано кристаллическим фазовым состоянием. Про-

Таблица I-4. Характеристики спиралей некоторых регулярных линейных однотяжных полимеров

Полимер	Формула СПЗ	Период идентичности, нм	Обозначение спирали
Полиэтилен	$-CH_2-$	0,253	1-2/1 *
Поливиниловый спирт	$-CH_2-CH(OH)-$	0,252	2-2/1 *
Полимерный селен	$-Se-$	—	1-3/1
Политетрафторэтилен	$-CF_2-$	1,680	1-13/6 **
Полипропилен	$-CH(CH_3)-CH_2-$	0,655	2-3/1
Полистирол	$-CH(C_6H_5)-CH_2-$	0,665	2-3/1
Полиоксиэтилен	$-O-CH_2-CH_2-$	1,925	3-7/2
Поливинилциклогексан	$-CH(C_6H_{11})-CH_2-$	—	2-4/1
Поли-4-метилпентен-1	$-CH(CH_2CH(CH_3)_2)-CH_2-$	—	2-7/2
Поливинилнафталин		—	2-4/1
Полиоксиметилен		—	2-9/5
цис-1,4-бутадиен	$-CH=CH-CH_2-CH_2-$	—	8-1/1
транс-1,4-полиизопрен	$-CH=C(CH_3)-CH_2-CH_2-$	—	4-2/1
Полиэтилентерефталат		—	12-1/1
Поли-ε-карпоамид	$-NH-C(=O)-(CH_2)_5-$	—	7-2/1
Полигексаметиленадипамид	$-NH(CH_2)_6NHC(=O)-(CH_2)_4-C(=O)-$	—	14-1/1

* Плоский *транс*-зигзаг.

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

странственные формы макромолекул (см. рис. I-6) являются скорее конфигурациями, а не конформациями, так как вращение вокруг одинарных связей цепи в кристаллическом состоянии невозможно. Однако и после разрушения кристаллической структуры при нагревании в расплаве регулярно построенного полимера указанное расположение радикалов может сохраняться на значительных по длине участках цепи.

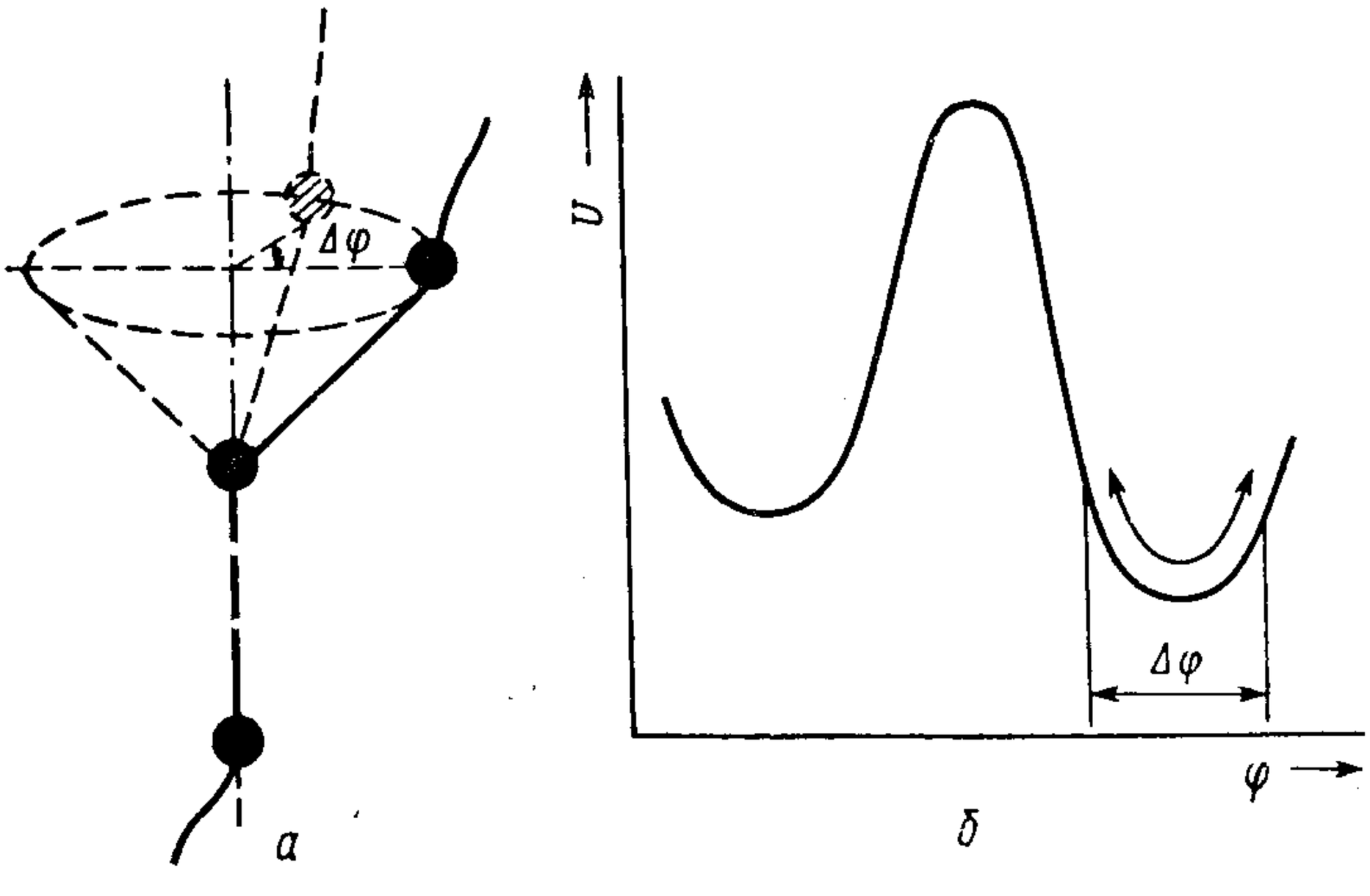


Рис. I-7. Схема крутильных колебаний участка макромолекулы (*а*) и изменение при этом его потенциальной энергии (*б*)

Способность регулярно построенных макромолекул к конформационным переходам, к изгибанию сохраняется за счет крутильных колебаний около положений с минимальной потенциальной энергией (рис. I-7). Эти колебания наряду с поворотно-изомерным механизмом также вносят вклад в гибкость цепей. Естественно, что для нерегулярно построенных цепей (набор различных типов соединений звеньев — «голова к хвосту», «голова к голове» и т. д.), когда структура макромолекул не фиксирована кристаллическим состоянием, конформационные возможности их резко увеличиваются за счет поворотного механизма перехода от конформации к конформации.

§ 3. Особенности теплового движения в полимерах

Для установления взаимосвязи гибкости полимерных молекул с физико-химическими свойствами полимеров рассмотрим особенности теплового движения в полимерных телах с гибкими макромолекулами.

Как известно, в твердых телах тепловое движение осуществляется путем колебаний молекул или отдельных их частей (атомов,

групп атомов) около положений равновесия, соответствующих минимальным значениям потенциальной энергии; частота этих колебаний составляет $\nu_0 = 10^{13} — 10^{14}$ с$^{-1}$. Вероятность W_1 поступательного перемещения частицы твердого тела (атома, молекулы) при наличии по соседству вакантного места и достаточного запаса энергии определяется по уравнению $W_1 = \nu_0 e^{-\frac{U_1}{RT}}$, где U_1 — энергетический барьер, который нужно преодолеть для разрыва связи с соседними частицами и перескочить в новое положение. Величина U_1 является достаточно большой, поэтому вероятность поступательного движения частиц твердого тела невелика. Об этом свидетельствует ничтожная скорость взаимной диффузии твердых тел.

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

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

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

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

Время оседлой жизни молекул жидкости в рое мало и согласно электрическим измерениям составляет $10^{-10} — 10^{-11}$ с, тогда как собственная частота их колебаний в рое $\nu_0 = 10^{13} — 10^{14}$ с$^{-1}$. Следовательно, каждая молекула в промежутке между двумя последовательными перестройками в своем расположении (перескоками из роя в рой) совершает 100—1000 колебаний. Поступательная подвижность молекул жидкости лимитируется вероятностью перескока W_2, которая может быть представлена тем же уравнением, что и для твердого тела, но входящая в него энергия U_2 имеет другой физический смысл:

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

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

Для жидкостей удобнее пользоваться величиной τ_1, обратно пропорциональной W_2: $\tau_1 = \tau_0 e^{\frac{U_2}{RT}}$, при этом $\tau_0 = \frac{1}{\nu_0} = 10^{-13}$с. При понижении температуры τ_1 возрастает, перескок молекул между роями затрудняется, возрастает вязкость жидкости. Так как непосредственное измерение τ затруднено, этот параметр определяют следующим образом. Внешним воздействием создают в теле

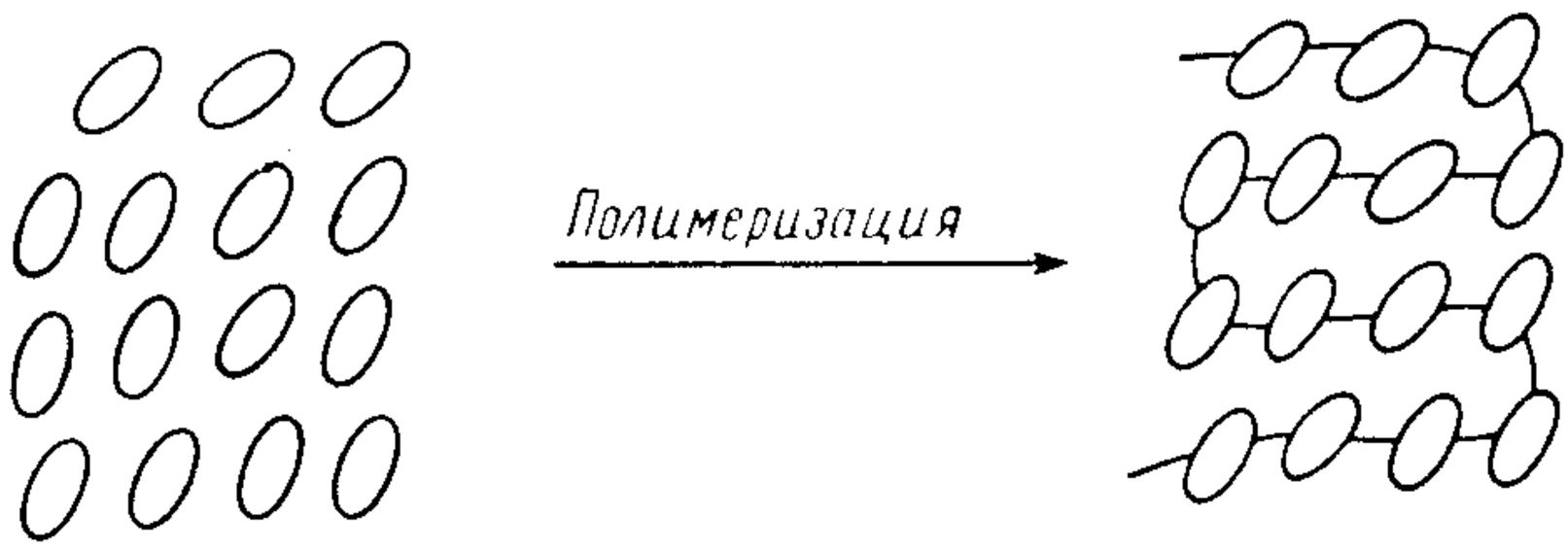


Рис. I-8. Схема перехода от мономера к полимеру

какое-либо возмущение (ориентацию, напряжение) и определяют время τ, необходимое для уменьшения (релаксации) этого возмущения до определенной величины после снятия внешнего воздействия. В случае экспоненциального закона уменьшения возмущения (например, напряжения) τ равно времени уменьшения этого возмущения до $1/e$ первоначальной величины, т. е. в 2,72 раза. Параметр τ обычно называют *временем релаксации* *.

Рассмотрим возможности теплового движения в полимерах. На рис. I-8 схематически показан переход от роя молекул жидкого мономера к образованному им вследствие полимеризации участку макромолекулы. Появление химических связей между молекулами роя не исключает возможности колебательного движения образованных ими элементарных звеньев цепи или составляющих их атомов и групп атомов. В то же время аналогичные перескокам молекул исходной мономерной жидкости поступательные движения элементарных звеньев становятся невозможными — эти звенья связаны единой цепью химических связей. Из рис. I-8 нетрудно также сделать заключение о невозможности испарения (т. е. отделения друг от друга) молекул полимера: необходимая для этого энергия

---

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

будет на много порядков превышать энергию любой химической связи в макромолекуле и вызовет деструкцию последней.

При повышении температуры полимера возрастает интенсивность колебаний составляющих макромолекулу атомов и радикалов и вследствие случайного перераспределения кинетической энергии колебательного движения отдельные участки цепи могут получить ее значительный избыток, т. е. тепловой толчок, схематически показанный стрелкой на рис. I-9. Энергия этого толчка может быть достаточной для поступательного перемещения нескольких соседних звеньев цепи, при этом вследствие вращения

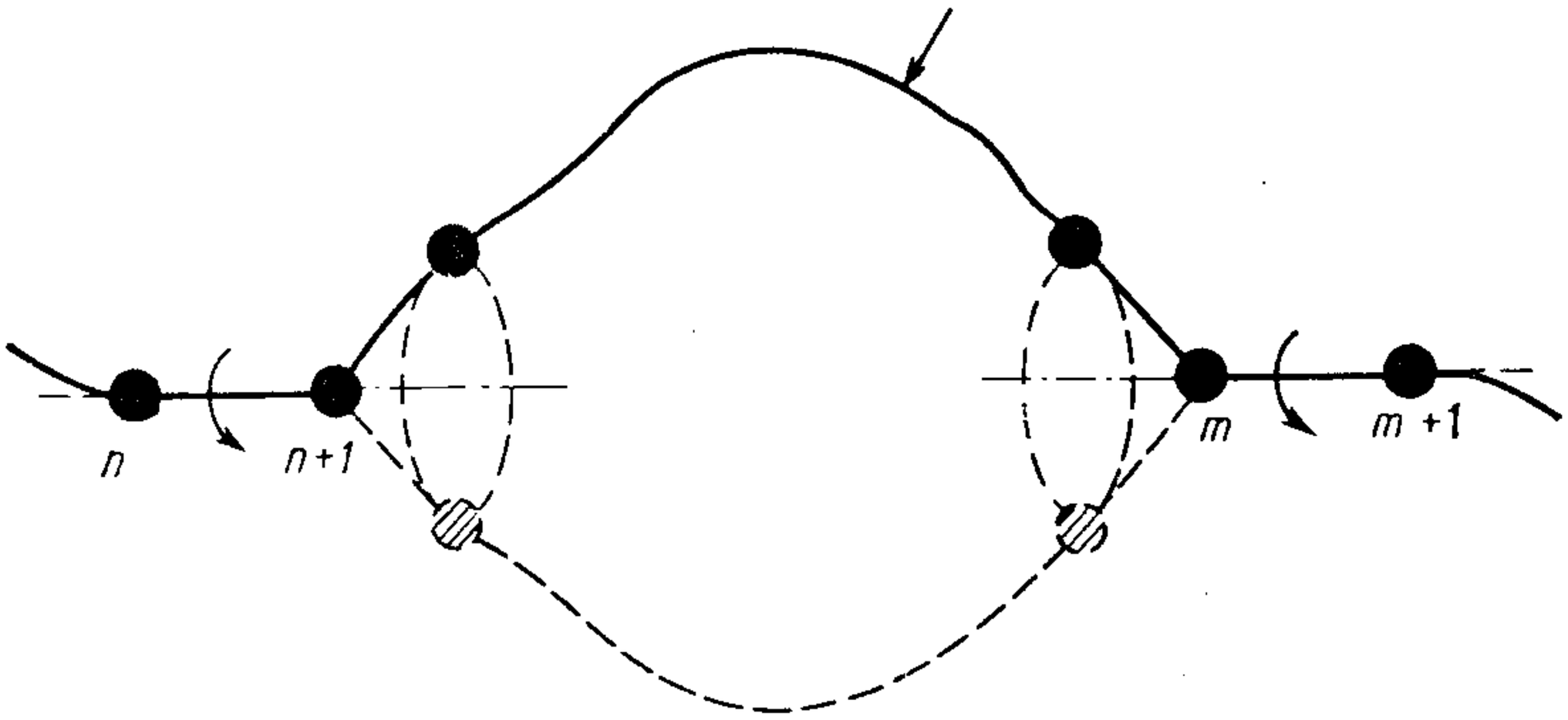


Рис. I-9. Схема поступательного перемещения участка макромолекулы в процессе теплового движения. Стрелкой условно показан «тепловой толчок»— избыток кинетической энергии, полученный этим участком цепи

вокруг осей связей между n и $(n+1)$, а также m и $(m+1)$ атомами изменения в пространстве положения других участков цепи не произойдет. Перемещения или даже колебательные движения отдельных участков цепи из нескольких элементарных звеньев будут вызывать переходы между различными конформациями макромолекулы и ее изгибание. Размеры движущихся участков цепей не являются фиксированными, а изменяются в зависимости от различных факторов. Такие кинетически независимые участки полимерных цепей называют сегментами.

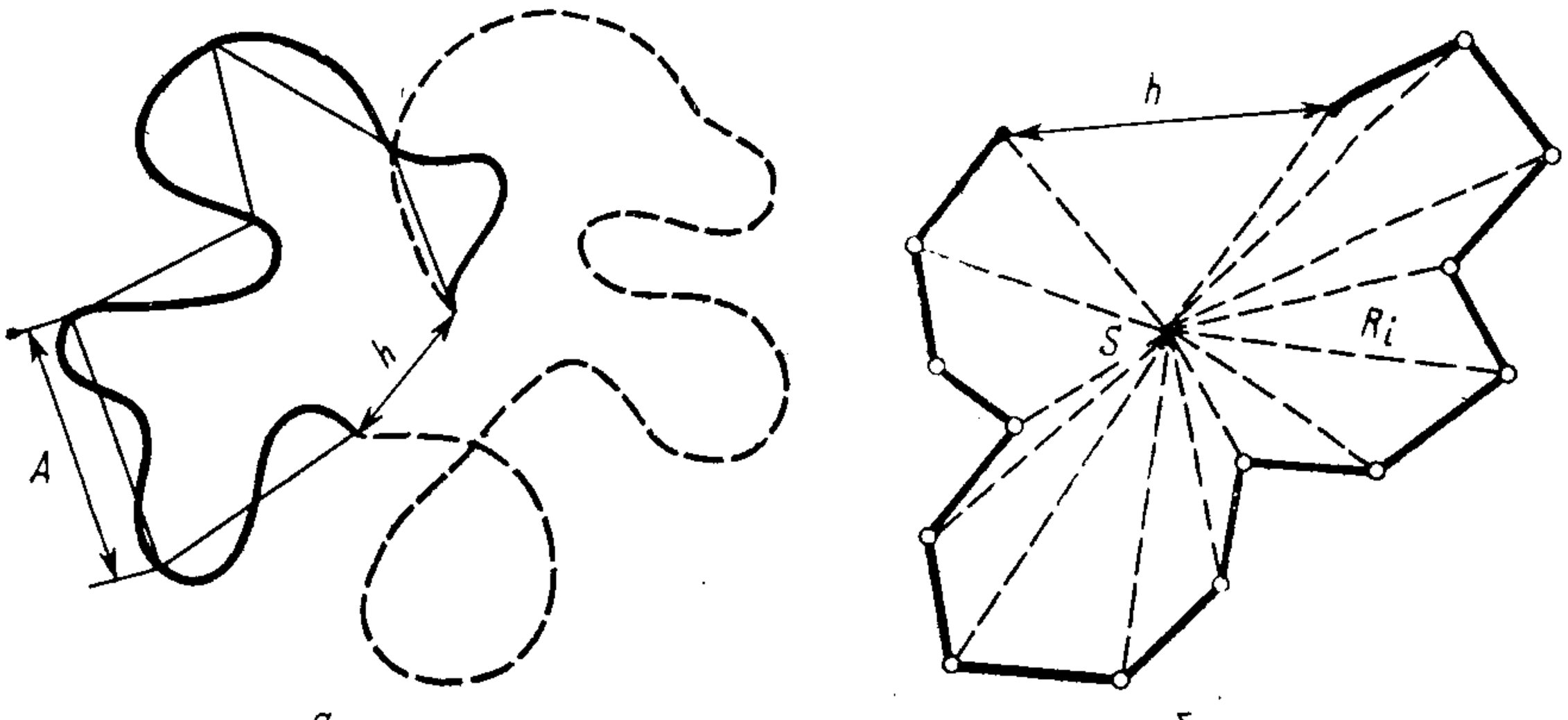
Следовательно, *сегмент — статистический элемент или отрезок полимерной цепи, положение которого в пространстве не зависит от положения соседних участков.*

Кинетическая независимость отдельных участков макромолекул присуща только полимерным телам и определяет специфичность многих их свойств. Следовательно, тепловое движение в полимерах может осуществляться как при колебании атомов и групп атомов, образующих макромолекулу, так и при колебательных и поступательных движениях более крупных кинетических элементов — сегментов. Движения последних изменяют конформации цепей, которые могут принимать более или менее развернутую или

свернутую форму в зависимости от химического строения и определяемой им степени гибкости макромолекул, т. е. степени заторможенности внутреннего вращения.

§ 4. Оценка размеров цепных молекул

Степень свернутости макромолекул, изменяющуюся в процессе теплового движения, можно характеризовать различными параметрами. Наиболее часто используют среднеквадратичное расстояние между концами цепи $\bar{h}^2$ или среднеквадратичный радиус инерции $\bar{R}^2$, смысл которых легко понять из рис. I-10.



а *б*

Рис. I-10. Схематическое изображение изогнутых макромолекул:
а — различные конформации, отвечающие одному значению h; *б* — к определению среднеквадратичного радиуса инерции

Величина $\bar{h}$ представляет собой усредненное по различным конформациям — от предельно вытянутой до предельно свернутой — значение расстояния между концами цепи. Квадрат радиуса инерции $\bar{R}^2$ макромолекулы есть среднее квадратов расстояний R_i атомов или звеньев макромолекул от общего центра тяжести (принимается, что атомы или звенья имеют одинаковую массу). Для выявления взаимосвязей между $\bar{h}^2$ или $\bar{R}^2$ и характеристиками цепных молекул (их длиной, заторможенностью вращения) пользуются различными моделями, простейшей из которых является свободносочлененная.

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

$$\bar{h}^2 = nl^2. \qquad \text{(I-8)}$$

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

$$\bar{h}^2 = nl^2 \frac{1 + \cos\Theta}{1 - \cos\Theta}, \qquad (I\text{-}9)$$

где Θ — угол, дополнительный к валентному (см. рис. I-3). Для тетраэдрических углов $\Theta = 180° - 109°28'$, $\cos\Theta = 1/3$ и $\bar{h}^2 \simeq 2nl^2$.

Свобода вращения вокруг связи между i-м и $(i+1)$-м атомами цепи означает равную вероятность любого значения угла поворота φ (см. рис. I-3). В реальных цепях вследствие взаимодействия боковых заместителей у атомов, осуществляющих вращение, угол φ, отвечающий минимальному значению потенциальной энергии, будет предпочтительнее, а переход из положения с одним минимальным значением потенциальной энергии в другое будет связан с преодолением потенциального барьера внутреннего вращения (см. рис. I-5). Учитывая заторможенность вращения в цепи, получаем следующее выражение для определения статистических размеров цепной молекулы, выражаемых через квадрат расстояния между ее концами:

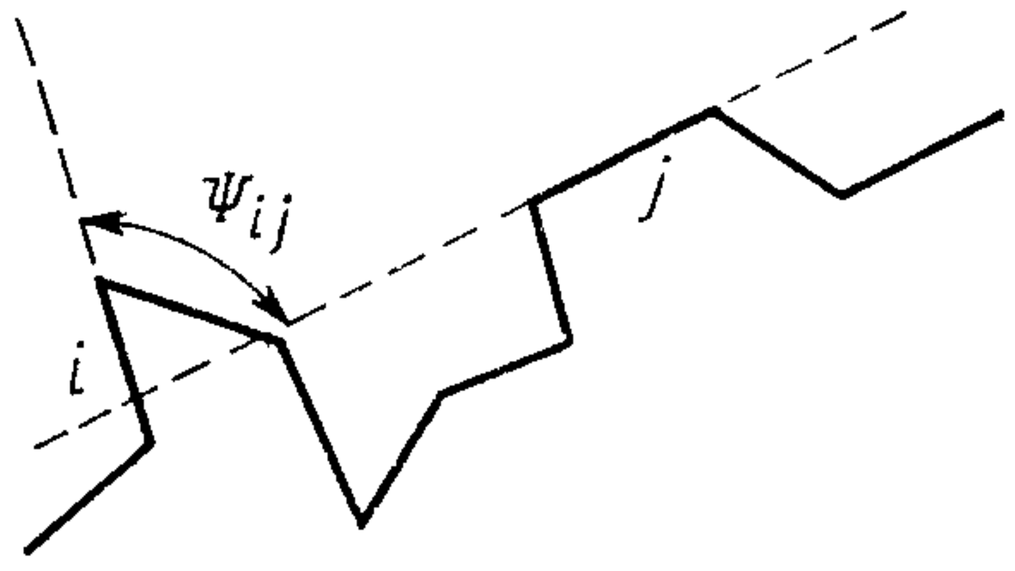


Рис. I-11. Модельная конформация цепной молекулы с углом Ψ_{ij} между i-м и j-м элементами цепи

$$\bar{h^2} = nl^2 \frac{1 + \cos\Theta}{1 - \cos\Theta} \frac{1 + \eta}{1 - \eta}, \qquad (I\text{-}10)$$

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

$$\eta = \overline{\cos\varphi} = \overline{\mathrm{ctg}}\left(\frac{U_0}{kT}\right) - \frac{2kT}{U_0},$$

где U_0 — потенциальный барьер внутреннего вращения. Для олефиновых полимеров $U_0 \simeq 15$ кДж/моль и при $T = 300$ К отношение $(1+\eta)/(1-\eta)$ будет равно ~ 6, т. е. реальная статистическая углеводородная цепь характеризуется выражением $\bar{h}^2 \simeq 12nl^2$ (без учета взаимодействия дальнего порядка и межмолекулярных эффектов). Поэтому определяемая экспериментально величина $\bar{h}^2$ оказывается более высокой, чем рассчитанная по уравнению (I-10).

Представим молекулярную цепь (рис. I-11) с углом Ψ между

i-м и j-м элементами, при этом $j=i+q$, где q — число мономерных звеньев между фрагментами i и j. Для цепей с некоторой гибкостью корреляция в расположении между i-м и j-м элементами цепи с увеличением q будет убывать. Можно ввести такой участок длиной A ($A=ls$, где l — длина одного звена; s — число звеньев в этом участке), что для фрагментов, удаленных на расстояние большее, чем A, корреляция в их расположении в пространстве пропадает. Стало быть, участок цепи длиной A есть не что иное, как сегмент (см. его определение выше), а цепь с фиксированными валентными углами и заторможенным вращением можно представить как свободносочлененную, но состоящую из меньшего числа N отрезков длиной A. Тогда по аналогии с выражением $\bar{h}^2 = nl^2$ для новой свободносочлененной цепи можно записать выражение для среднеквадратичного расстояния между концами цепи:

$$\bar{h}^2 = NA^2. \qquad \text{(I-11)}$$

Независимо от способов разбивки на участки контурная длина цепи L не изменяется (она определяется лишь числом мономерных остатков, образующих макромолекулу):

$$L = nl = NA \text{ или } N = L/A. \qquad \text{(I-12)}$$

Из уравнений (I-11) и (I-12) следует, что

$$\bar{h}^2 = LA. \qquad \text{(I-13)}$$

Впервые расчет таких цепей был проведен Куном (1936), поэтому отрезок A обычно называют сегментом Куна. Из экспериментально определяемых величин $\bar{h}^2$ и L можно рассчитать A и N по уравнению (I-13):

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

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

$$\bar{R}^2 = \frac{\bar{h}^2}{6} = \frac{LA}{6}. \qquad \text{(I-14)}$$

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

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

которая графически представлена на рис. I-12. Предельно вытянутая ($h=L$) и предельно свернутая ($h=0$) конформации макромо-

лекулы маловероятны, а большая часть цепей имеет значения h, близкие к h_m; последняя соответствует наивероятнейшему расстоянию между концами цепей. Оно может быть рассчитано, если в формуле Гаусса приравнять нулю производную dW/dh. Для цепи со свободным вращением сегментов $\bar{h}_m^2 = {}^2/_3 NA^2$.

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

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

где $\bar{h}_p^2$ и $\bar{h}_{св}^2$ — расстояния между концами реальной цепи и цепи со свободным вращением (но с фиксированными валентными углами 180—Θ). Чем больше заторможено внутреннее вращение, т. е. чем меньше угол вращения φ, тем больше $\overline{\cos \varphi}$ и σ. Следовательно, параметр σ является мерой равновесной гибкости (жесткости) цепи. Величину $\bar{h}_p^2$ обычно определяют экспериментально, исследуя свойства разбавленных растворов полимеров в растворителях, которые не оказывают влияния на конформацию макромолекул (см. с. 105). Такие растворители называют Θ-растворителями, а измеренную в них величину $\bar{h}^2$ обозначают $\bar{h}_\Theta^2$. Тогда $\sigma = (\bar{h}_\Theta^2 / \bar{h}_{св}^2)^{0,5}$.

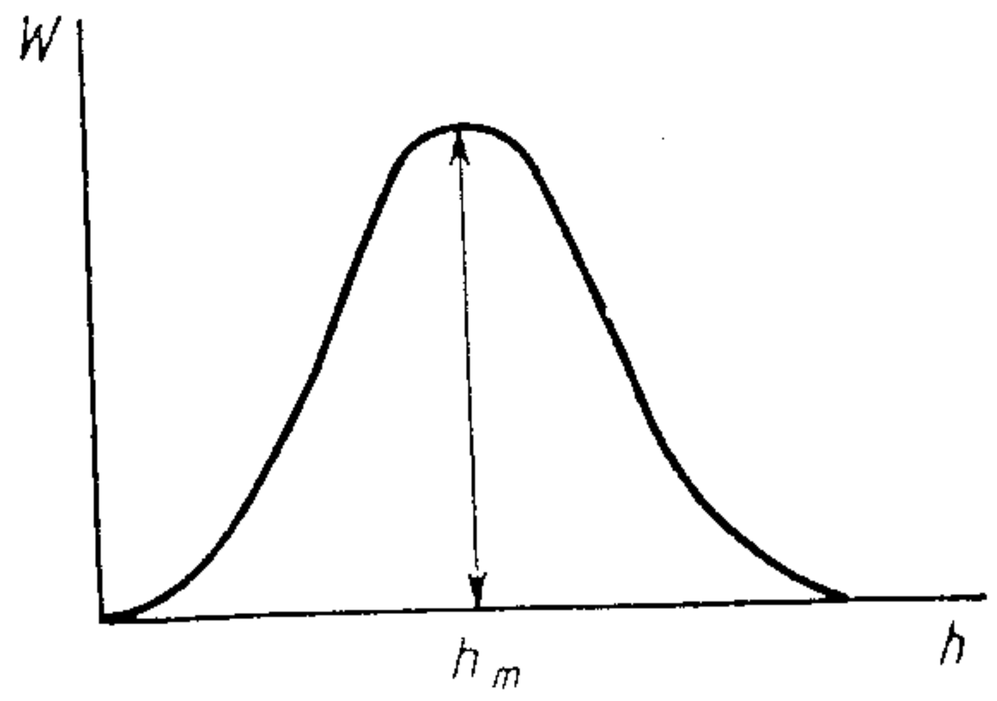


Рис. I-12. Кривая распределения макромолекул по величинам расстояния между концами цепи

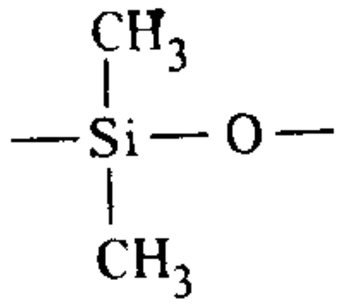
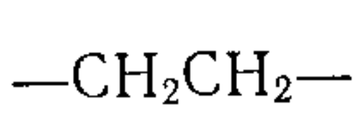
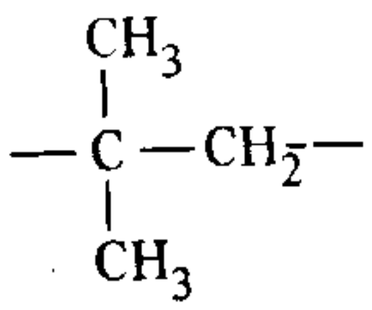
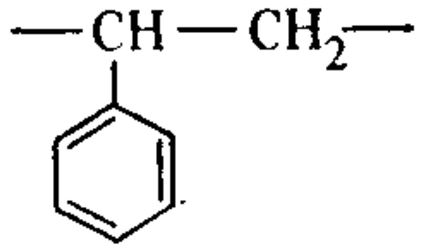
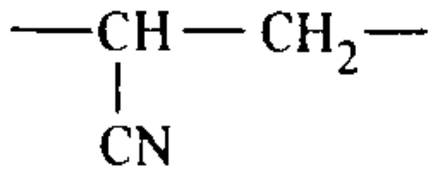
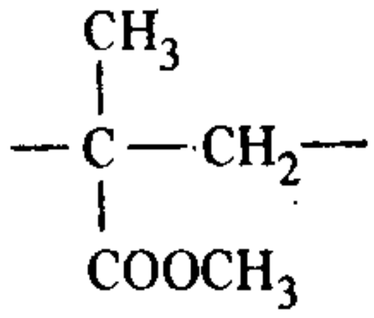
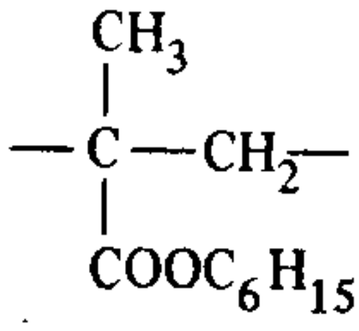
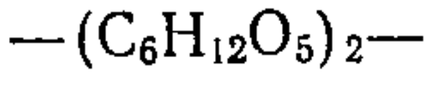
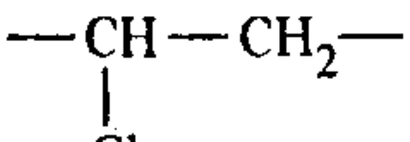
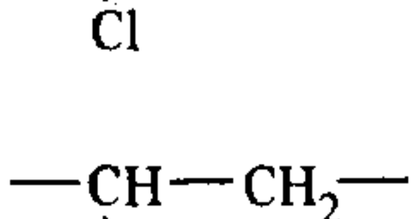
В случае параметра статистической жесткости цепей C_∞ рассматривают отношение экспериментально определяемого значения $\bar{h}^2{}_p$ к величине $\bar{h}^2$ для свободносочленной цепи $\bar{h}^2{}_{cc}$: $C_\infty = \bar{h}^2{}_p / \bar{h}^2{}_{cc}$.

Параметр статистической жесткости позволяет сопоставлять гибкость цепей разной молекулярной массы и разного химического строения. Величина C_∞ связана с приведенным квадратом расстояния между концами цепи $(\bar{h}^2/M)$ и сегментом Куна соотношениями:

$$C_\infty = \frac{\bar{h}^2}{M} \frac{M_l}{l} = \frac{A}{l} \frac{L}{nl} \text{ и } C_\infty = \frac{A}{l} \cos \frac{\Theta}{2},$$

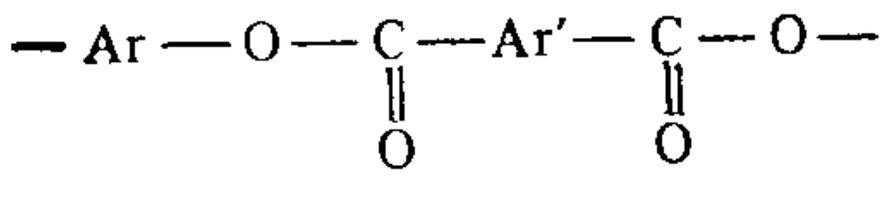
где M_l — молекулярная масса, приходящаяся на одну скелетную связь длиной l; Θ — угол, дополнительный к валентному; M — молекулярная масса макромолекулы.

Таблица I-5. Параметры равновесной гибкости (жесткости) некоторых линейных однотяжных полимеров

Полимер	Формула СПЗ	Сегмент Куна, нм	Число мономерных звеньев в сегменте	Параметры	
				заторможенность вращения	статистическая жесткость
Полидиметилсилоксан		1—1,4	4—5	1,5	6,0
Полиэтилен		2	8,3	2,3—2,4	6,7
Полиизобутилен		1,8	7,3	—	—
Полистирол		2	7,9	2,1—2,4	10,0
Полиакрилонитрил		3	—	2,6—3,2	—
Полиметилметакрилат		1,5	6,0	—	—
Полигексилметакрилат		2,2	9,0	—	—
Целлюлоза		12—14	—	—	—
Поливинилхлорид		3	12	2,8	—
Поливиниловый спирт		1,7	—	2,0	—
Полиоксиэтилен		1,5	5,0	1,6	—

Как видно из табл. I-5, химическое строение цепи влияет на параметры равновесной жесткости однотяжных линейных макромолекул — A, σ и C_∞. Однако для большинства из них значение сегмента Куна находится в пределах 2—3 нм.

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



(где Ar и Ar′ — ароматические радикалы).

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

§ 5. Гибкость макромолекул жесткоцепных полимеров

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

— введение объемистых боковых заместителей;

— циклизация в цепях;

— сопряжение кратных связей в цепях.

Регулирование жесткости цепи производят изменением размера боковых заместителей (табл. I-6).

Увеличение размера бокового радикала в ряду полиалкилакрилатов (рис. I-13) $-[-CH_2CR(COOC_nH_{2n+1}-]_x-$ (R=H или CH_3) приводит к увеличению равновесной жесткости, причем сначала она изменяется незначительно (1—8 атомов С в алкильном радикале), но при дальнейшем увеличении n жесткость цепи заметно возрастает, хотя и при $n=18$ размер сегмента Куна незначительно превыша-

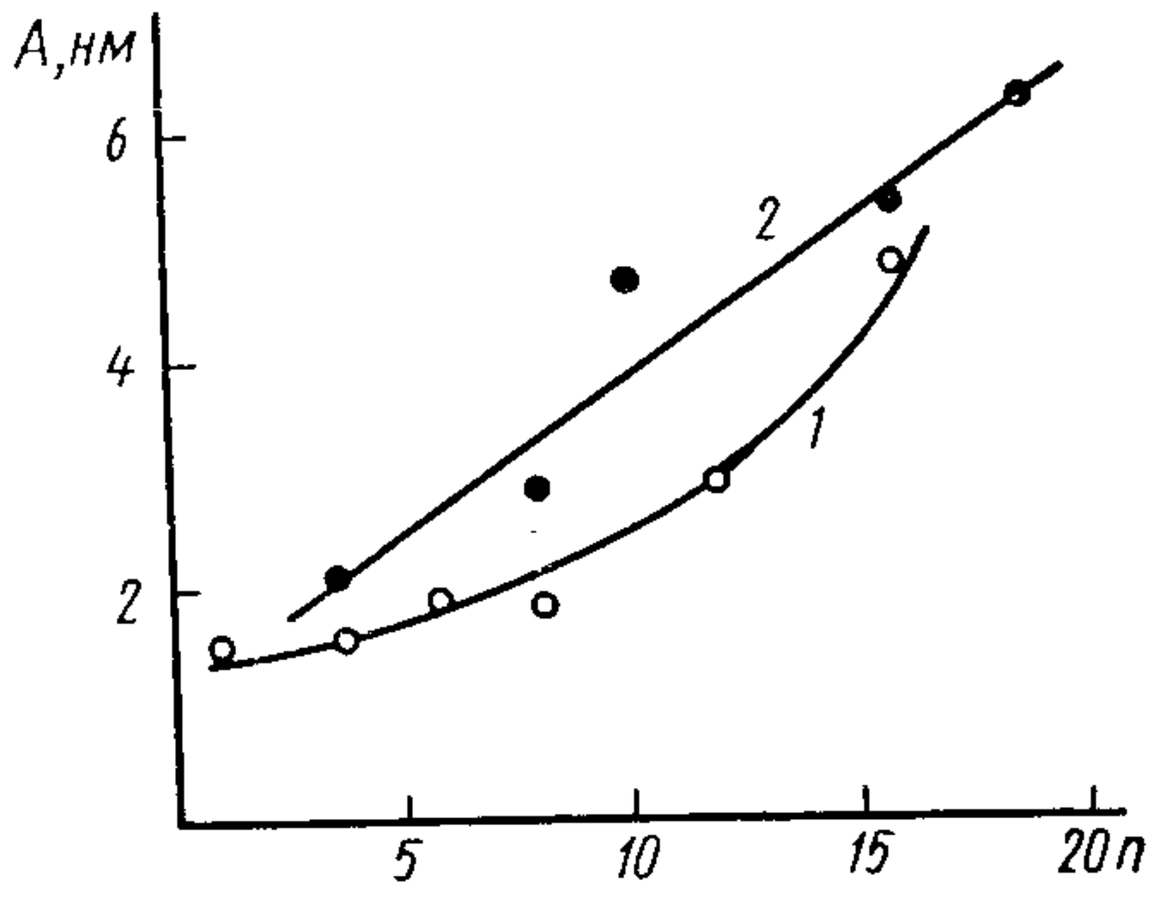
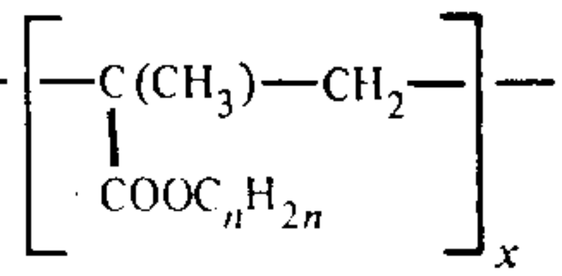
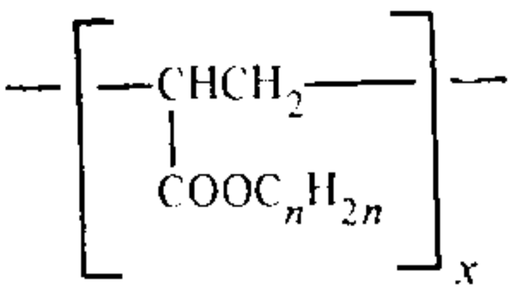


Рис. I-13. Зависимость размера сегмента Куна полиалкилметакрилатов

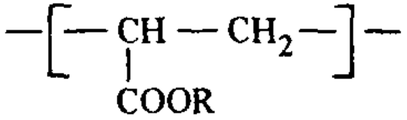
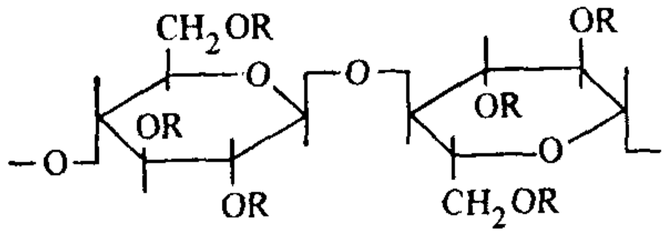
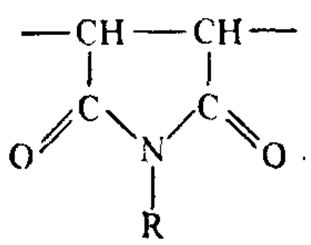
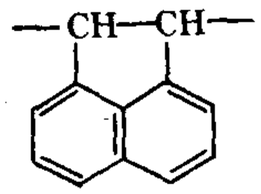


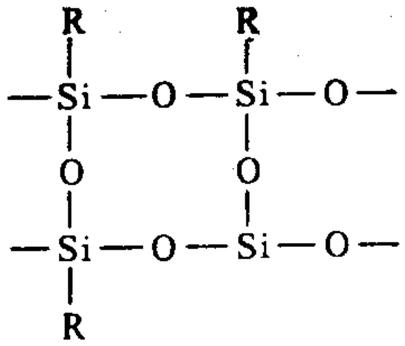
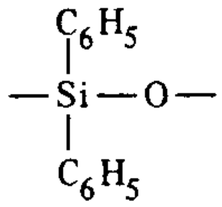
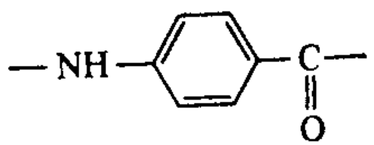
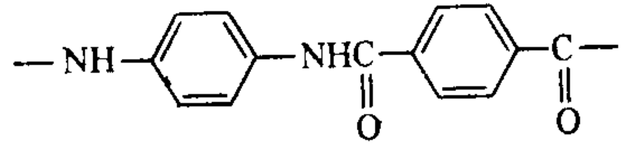
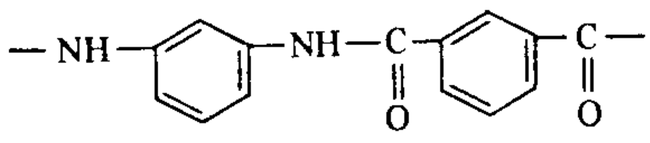
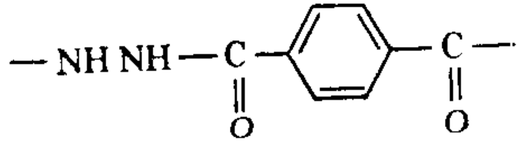
(*1*) и полиалкилакрилатов



(*2*) от числа атомов углерода в боковой алкильной цепи n

Таблица I-6. Механизмы повышения равновесной жесткости цепных молекул

Тип полимера	Общая формула повторяющегося звена	Полимер	Сегмент Куна А, нм	Механизм увеличения жесткости
Гребнеобразные полиалкилакрилаты		Полиметилакрилат (R=CH_3)	2	Взаимодействие боковых цепей
		Полицетилакрилат (R=*н*-$C_{16}H_{33}$)	5	
		Полиоктадецилакрилат (R=*н*-$C_{18}H_{37}$)	6	
Привитые сополимеры		Полиметилметакрилат-*прив*-полистирол	5—20	
Целлюлоза и ее производные		Целлюлоза (R=H)	10—14	Циклизация в цепи
		Этилцеллюлоза (R=C_2H_5)	20	То же
Полимеры с другими циклами в цепи		Полималеинимиды	4	»
		Полиаценафтилен	3,8—4,5	»

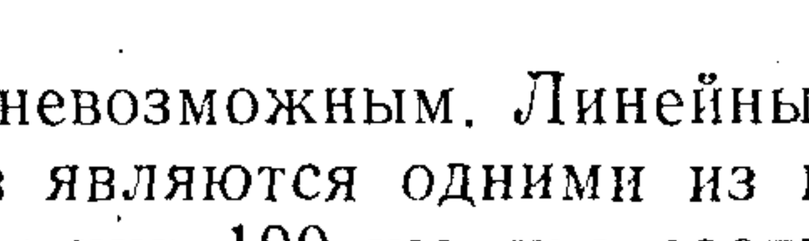
Лестничные полисилоксаны		Полифенилсилсесквиоксан ($R=C_6H_5$)	20	»
		Поли-*n*-хлорфенилсилсесквиоксан ($R=n$-C_6H_4Cl)	30	»
		Линейный полифенилсилоксан *	2	Линейная однотяжная цепь
Ароматические полиамиды пара-строения		Поли-*n*-бензамид	62	Сопряжение в цепи
		Поли-*n*-фенилентерефталамид	50	То же
		Поли-*м*-фениленизофталамид *	5	Нет сопряжения
		Полигидразидотерефталоил	80	Сопряжение в цепи
Полиалкилизоцианаты		*Поли-н-бутилизоцианат (найлон-1) ($R=н$-C_4H_9)*	*100*	*То же*
		Поли-*м*-толилизоцианат * ($R=м$-$CH_3C_6H_4$)	2	Отсутствие сопряжения в цепи

* Приведены для сравнения.

ет 6 нм. В случае привитых сополимеров, которые можно рассматривать как специфический тип гребнеобразных полимеров, размер сегмента Куна будет зависеть от частоты привитых боковых цепей и их длины. В зависимости от этого значения A могут изменяться в пределах 5—20 нм (табл. I-6).

Циклизация в цепи. Более эффективным методом повышения жесткости цепи является введение в ее состав циклических структур, которые могут увеличить размер сегмента на порядок и более (табл. I-6). Наличие циклов в цепи резко уменьшает или даже полностью исключает возможность внутримолекулярных вращений вокруг валентных связей. Яркой иллюстрацией этого являются макромолекулы лестничных полиорганосилоксанов (табл. I-6): двухтяжевая цепь практически исключает всякую возможность вращения вокруг осей связей, образующих главную цепь. Параметры равновесной жесткости (величина сегмента Куна) этих полимеров отражают способность макромолекул к изгибанию только вследствие деформаций валентных углов и длин связей двухтяжевой цепи. Наличие незначительной доли дефектов в лестничной цепи резко уменьшает жесткость.

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

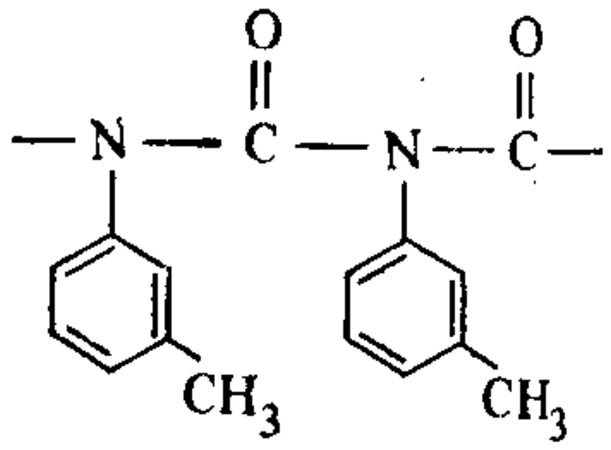


Поэтому полиамиды обладают высокой равновесной гибкостью только в том случае, когда амидные связи в цепи разделяются гибкими фрагментами, например мостиком из более чем четырех метиленовых групп. Большинство алифатических полиамидов является гибкоцепными полимерами — размер сегмента 2—3 нм.

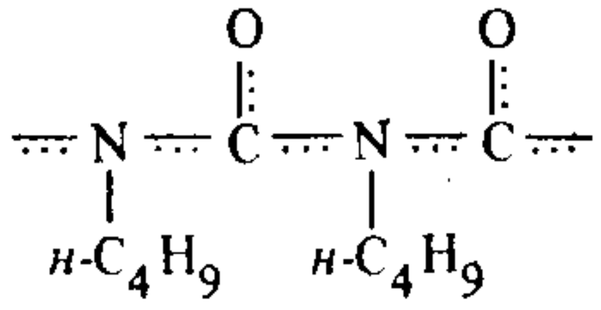
При сближении амидных групп цепь становится более жесткой и в предельном случае, когда она построена только из амидных связей, как в полиалкилизоцианатах вращение оказывается невозможным. Линейные однотяжные цепи полиалкилизоцианатов являются одними из наиболее жестких: значения А достигают у них 100 нм, что соответствует примерно 500 элементарных звеньев в одном сегменте Куна (см. табл. I-6).

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

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

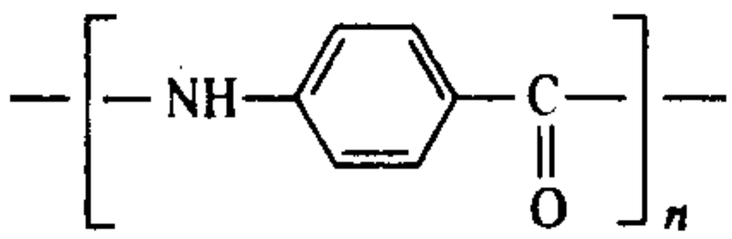


гибкая цепь
(сопряжения в цепи нет)

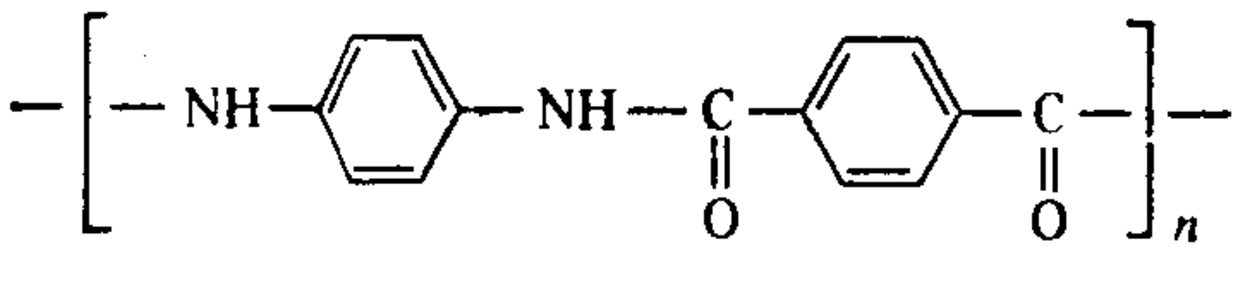


жесткая цепь
(сопряжение в цепи имеется)

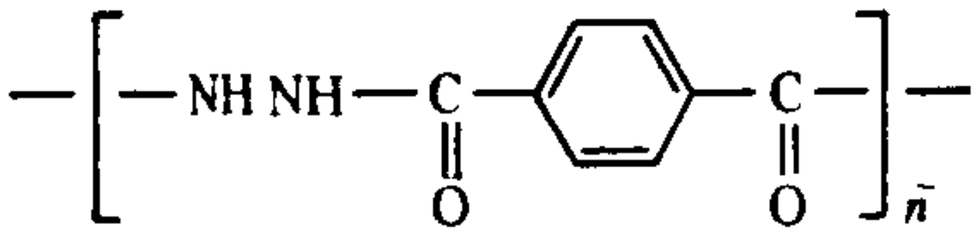
Аналогичная ситуация наблюдается и в полиамидах, в цепях которых амидные группы связаны с ароматическими радикалами в пара-положениях. К числу таких полимеров относятся поли-*п*-бензамид



поли-*п*-фенилентерефталамид



полигидразид терефталевой кислоты



Приведенные в табл. I-6 значения сегментов Куна этих полимеров свидетельствуют о высокой равновесной жесткости их макромолекул, обусловленной невозможностью вращения вокруг связей в амидных группах вследствие их квазисопряженного характера.

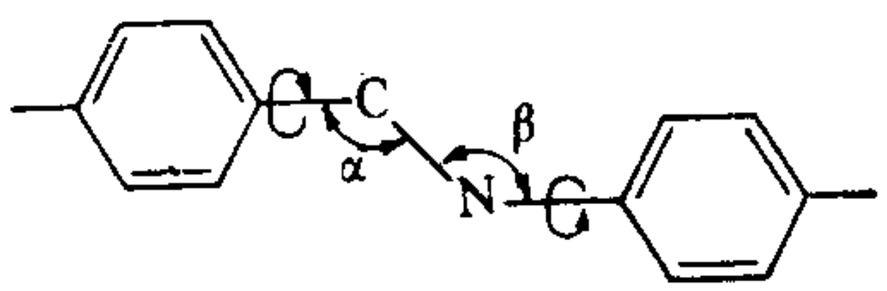
Механизмы изгибания жесткоцепных полимеров. При небольшой длине макромолекулы жесткоцепного полимера будут находиться только в конформации вытянутого стержня. В случае большой длины цепей такие стержни могут изгибаться по трем возможным механизмам.

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

2. Наличие дефектов в цепях, делающих их более гибкими вследствие появляющихся возможностей вращения, связано с нарушениями строения цепи при наличии примесей в исходных ве-

ществах или протекании побочных реакций в процессе образования полимера. Так, если в макромолекуле поли-*п*-фенилентерефталамида одно звено из ста окажется мета-изомерным, то гибкость цепи увеличится из-за нарушения сопряжения: вокруг одинарных связей C—N в этом звене станет возможным вращение и появится возможность к изгибанию.

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



Вокруг связи C—N вращение амидной группы невозможно, но оно может быть осуществлено вокруг одинарных связей $C_{арил}$—C и N—$C_{арил}$. Если валентные углы α и β при атомах C и N равны, то вращение вокруг связей между ароматическими циклами и амидной группой приведет к конформации цепи типа «коленчатый вал» (рис. I-14, *а*). Однако по литературным данным углы α и β различаются и для приведенных ароматических пара-полиамидов $\beta - \alpha = \Delta\upsilon = 6-12°$. Следовательно, вращение, схематически показанное на рис. I-14, *б*, вследствие неравенства углов α и β приведет к отклонению от вытянутой конформации типа «коленчатого вала» к изогнутой.

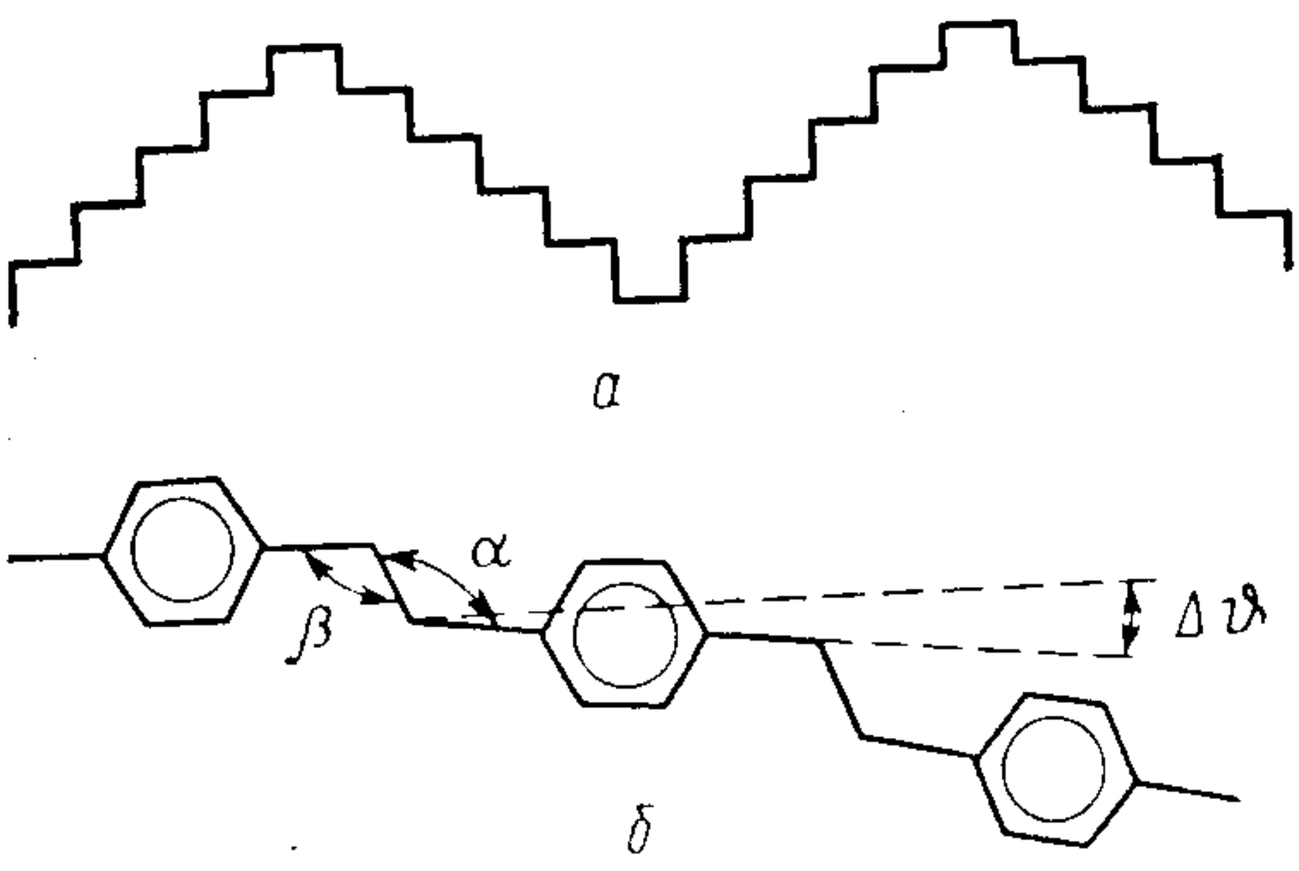


Рис. I-14. Конформация цепи пара-ароматического полиамида типа «коленчатый вал» в случае равных углов α и β при атомах углерода и азота (*а*) и конформация той же цепи при $\alpha > \beta$ (*б*)

При большой длине жесткая цепь, изгибаясь, может образовать свернутую конформацию. Гибкая цепь имеет конформацию гауссова клубка (рис. I-15, *а*), а жесткая — изогнутого стержня (рис. I-15, *б*). Последняя отличается от гауссова клубка значительно большей рыхлостью, т. е. в среднем большими внут-

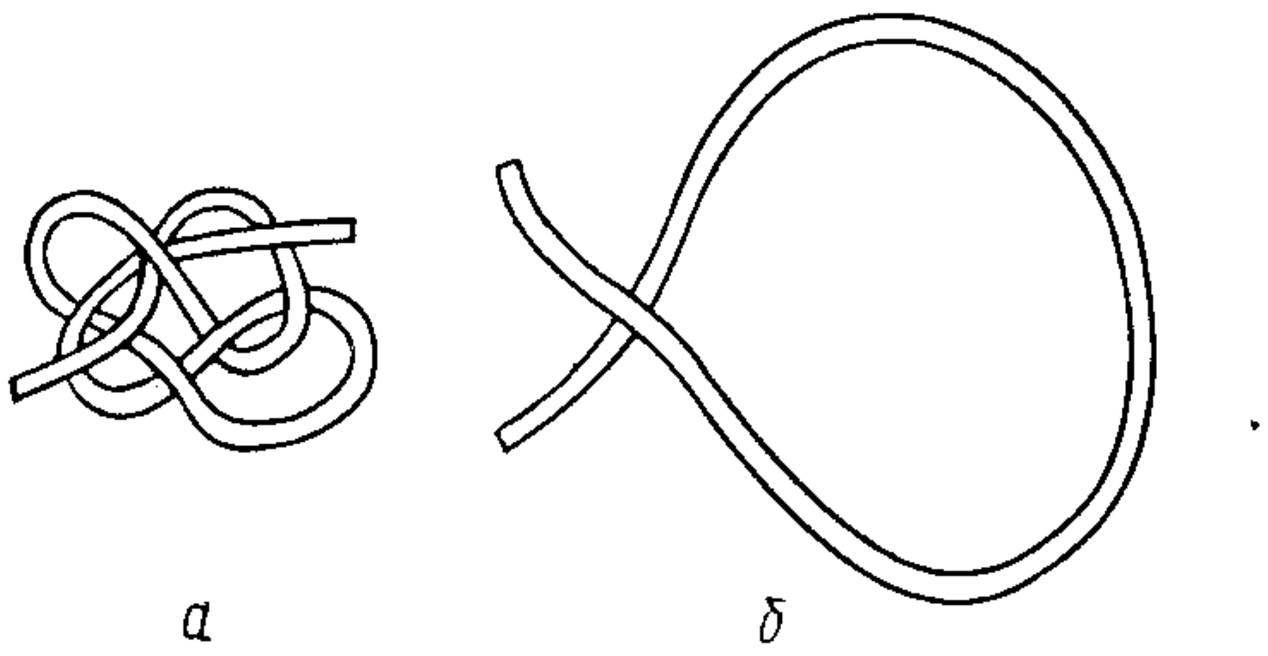


Рис. I-15. Формы макромолекулярного клубка, образованного гибкой (*а*) и жесткой (*б*) макромолекулами одинаковой контурной длины

римолекулярными расстояниями между отдельными участками цепи.

Применение классического конформационного анализа, основанного на модели свободносочлененных сегментов, для таких неплотных, рыхлых клубков невозможно. Поэтому для характеристики конформационных свойств макромолекул жесткоцепных полимеров чаще используют модель персистентной или червеобразной цепи. Персистентную цепь определяют как линию постоянной кри-

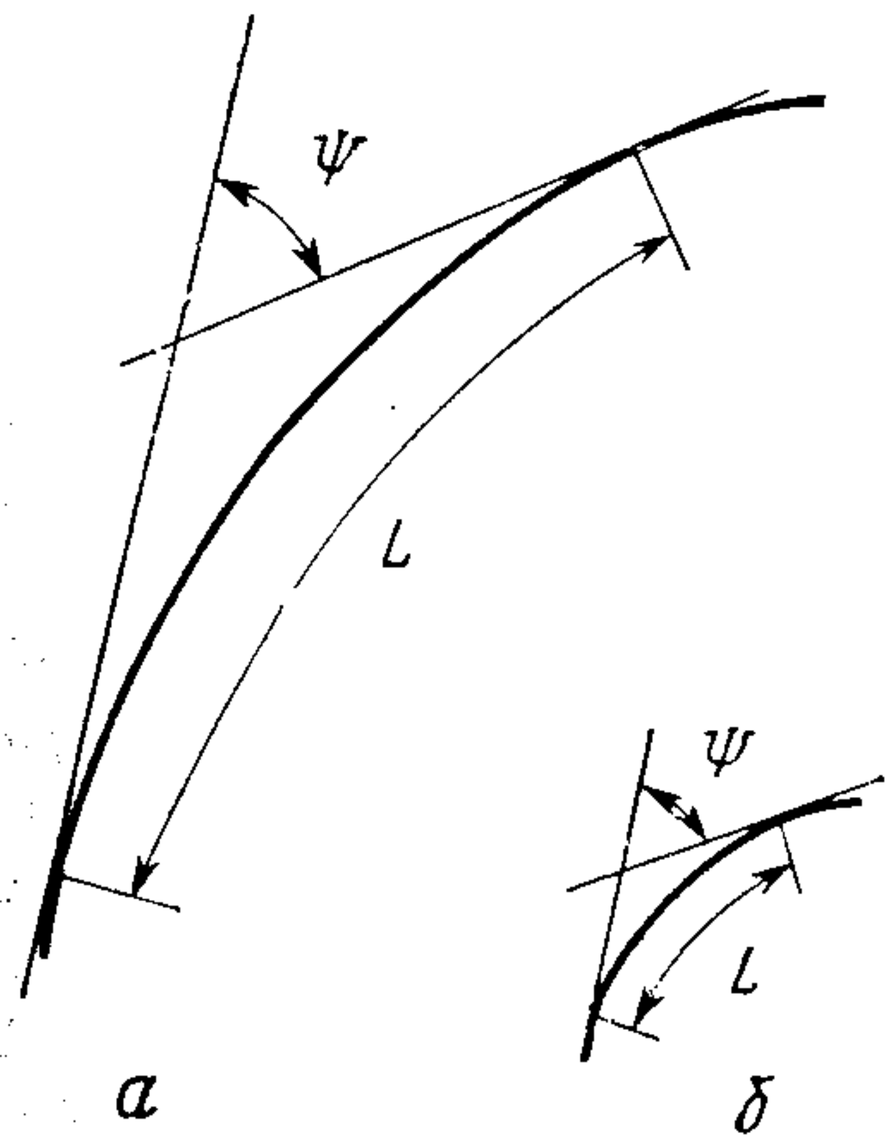


Рис. I-16. Модель персистентной цепи для жесткой (*а*) и менее жесткой макромолекул (*б*)

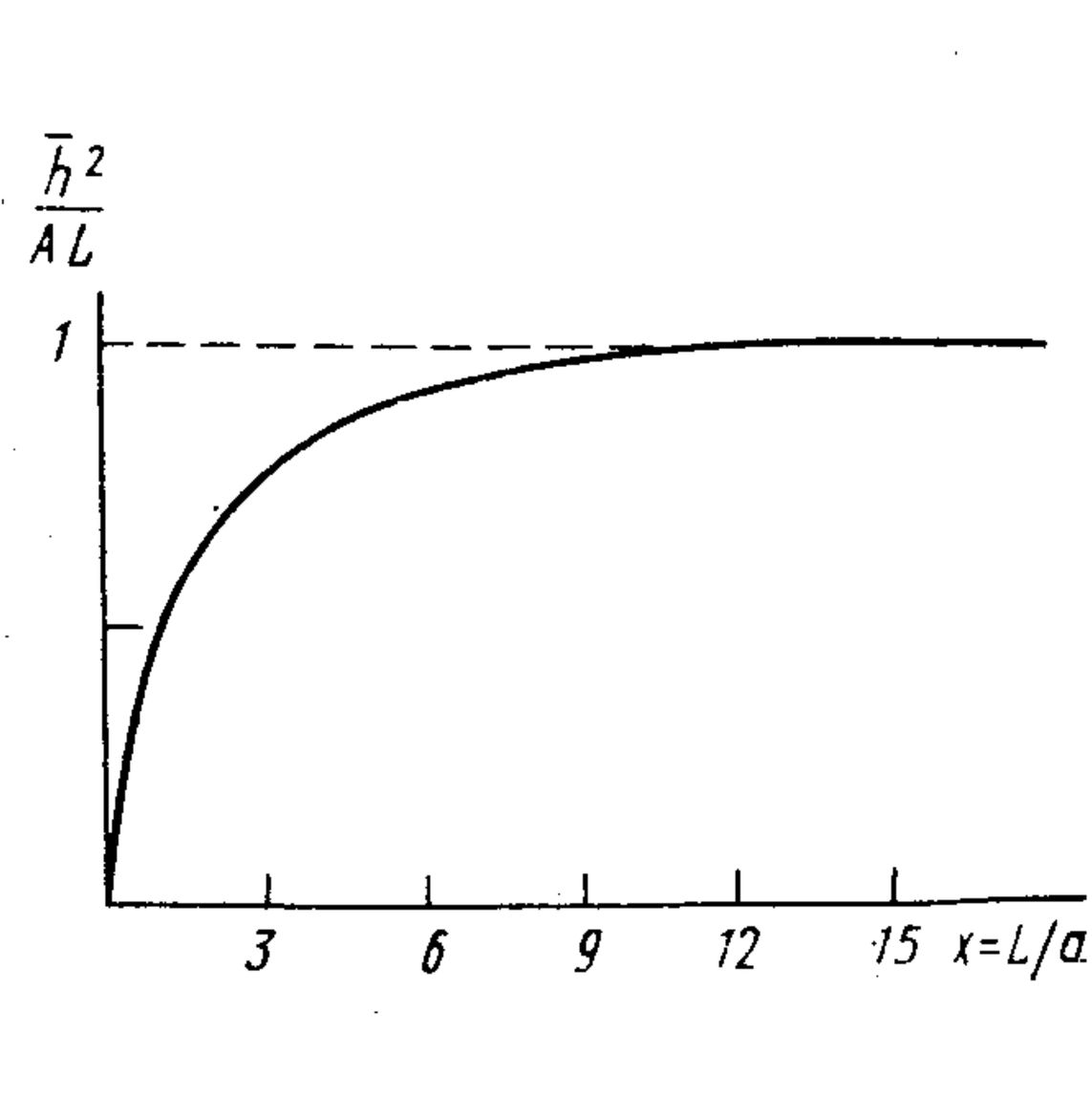


Рис. I-17. Зависимость отношения h^2/AL от длины цепи x $(x=L/a)$

визны (рис. I-16); мерой кривизны является «персистентная длина» a, определяемая из соотношения

$$\overline{\cos}\ \Psi = e^{-\frac{L}{a}}, \qquad (I\text{-}15)$$

где L — контурная длина отрезка цепи (или всей цепи); Ψ — угол между направлениями отрезка кривой в его начале и конце; $\overline{\cos}\,\Psi$ — косинус угла, усредненный по всем конформациям цепи. Приняв в уравнении (I-15) $L=a$, получим $\Psi=67°$. Следовательно, количественной мерой персистентной длины цепи может служить такая длина ее отрезка, угол между касательными в начале и конце которого составляет 67°. Как видно из рис. I-16, для жесткой цепи значение a существенно выше, чем для гибкой. Величина сегмента Куна A связана с персистентной длиной цепи a простым соотношением $A=2a$.

При очень большой контурной длине L (высокой молекулярной массе) жесткая цепь может образовать достаточно плотный клубок, по свойствам приближающийся к гауссовому. Для оценки

степени отклонения свойств такого клубка от гауссова используют соотношение

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

где $x = L/a$.

Графически эта зависимость представлена на рис. I-17, из которого следует, что любая по степени жесткости цепь может принять форму гауссова клубка, но для разных цепей этот переход осуществляется при разных значениях молекулярной массы (контурной длины L). Если цепь гибкая (a мало), то она образует гауссовский клубок в растворе при сравнительно небольших молекулярных массах (порядка нескольких тысяч). В случае жестких цепей ($A > 20$ нм, $a > 10$ нм) форму гауссова клубка цепь может принять только при молекулярной массе выше нескольких десятков тысяч.

Еще одним критерием для оценки равновесной гибкости цепи является введенный Флори параметр гибкости f, обозначающий долю гибких связей в макромолекуле. Теоретически было показано, что если $f > 0{,}63$, то цепь можно считать гибкой, а при $f < 0{,}63$ — жесткой. Хотя это граничный параметр гибкости и является условным, однако он позволяет определить способность или неспособность полимеров к упорядочению в растворе или в расплаве (см. с. 436).

§ 6. Кинетическая гибкость и факторы, которые ее определяют

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

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

Количественной мерой кинетической гибкости макромолекулы может служить среднее время τ, необходимое для изменения ее конформации; чем больше τ, тем выше кинетическая жесткость цепи. Прямое определение времени τ пока не представляется возможным, поэтому кинетическую гибкость цепей оценивают величиной кинетического сегмента, т. е. наименьшего отрезка цепи, который уже проявляет кинетическую гибкость. Размер кинетического сегмента может быть определен при исследовании полиме-

ров во внешних полях (см. с. 479); для одного и того же полимера его значения, как правило, существенно выше значений сегмента Куна. Кинетическая гибкость зависит от величины потенциального барьера вращения в цепи (т. е. от ее химического строения), от ее длины (молекулярной массы), степени сетчатости полимера и от температуры.

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

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

Низкими барьерами вращения (высокой кинетической гибкостью) характеризуются также гетероцепные полимеры, в которых группировки $C-O-C$ $C-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$ $C-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH-$, $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH-$ разделены большим числом метиленовых групп (простые и сложные полиэфиры, полиуретаны, полиамиды).

Высокой кинетической (так же, как и термодинамической) гибкостью обладают цепи полисилоксанов $-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-$ и полифосфазенов $-\overset{|}{\underset{|}{P}}=N-$, что частично обусловлено ионным характером связей между атомами основной цепи этих полимеров (связь Si — O на 40% является ионной, а связь между P и N в полифосфазенах часто представляют как ионную $-P^+-N^-$). Так, барьер вращения в полидифторфосфазене $-PF_2=N-$ составляет всего 0,4 кДж/моль, что на порядок ниже, чем в полиолефинах.

У карбоцепных макромолекул с часто расположенными полярными или объемистыми заместителями взаимодействие последних будет затруднять вращение, увеличивая кинетическую жесткость цепей: поливинилхлорид, полиакрилонитрил, полистирол, поливиниловый спирт. Перечисленные полимеры имеют достаточно высокую термодинамическую гибкость (см. табл. I-7), однако их кинетическая гибкость значительно ниже. На последнюю оказывает влияние также и характер расположения полярных заместителей в цепи: так, поливинилиденхлорид $-[-CCl_2-CH_2-]_n-$ и политетрафторэтилен $-[-CF_2-CF_2-]-$ имеют более гибкие цепи, чем поливинилхлорид. Это обусловлено взаимной компенсацией

диполей симметрично расположенных полярных заместителей, приводящей к уменьшению барьеров вращения.

Жесткоцепные полимеры (см. табл. I-6) с высокой термодинамической жесткостью отличаются также и высокой кинетической жесткостью.

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

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

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

ЛИТЕРАТУРА

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

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

3. Номенклатура регулярных линейных однотяжных органических полимеров (правила ИЮПАК, 1975 г.)//Высокомолекулярные соединения, 1978. А20. № 5. С. 1178.

4. Номенклатура регулярных однотяжных и квазиоднотяжных неорганических и координационных полимеров (рекомендации ИЮПАК, 1984 г.)//Высокомолекулярные соединения, 1986. А28. № 5. С. 1111.

5. Номенклатура сополимеров (правила ИЮПАК, 1983 г.)//Высокомолекулярные соединения, 1986. А28. № 5. С. 1096.

6. **Коршак В. В., Платэ Н. А., Ренард Т. Л.** и др. Классификация полимеров//ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1977. Т. 22. № 3. С. 393.

7. **Тагер А. А.** Физико-химия полимеров.— М.: Химия, 1978. С. 544.

8. **Рафиков С. Р., Будтов В. П., Монаков Ю. Б.** Введение в физико-химию растворов полимеров.— М.: Наука, 1978. С. 328.

II

часть

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

Глава 5

РАСТВОРЫ ПОЛИМЕРОВ

Растворы высокомолекулярных соединений в низкомолекулярных жидкостях имеют важное значение. Во-первых, изучение свойств растворов позволяет определить основные молекулярные характеристики полимеров: молекулярную массу, форму макромолекул и параметры их гибкости. Во-вторых, синтез многих полимеров проводят в растворах, поэтому закономерности реакций образования их макромолекул будут определяться и свойствами раствора. В-третьих, переработку некоторых полимеров в изделия осуществляют через растворы: пленко- и волокнообразование, нанесение покрытий, изготовление наполненных пластиков. Поэтому необходимо знать основные зависимости между свойствами растворов полимеров и их технологическими характеристиками. В-четвертых, многие полимеры применяют в комбинации с низкомолекулярными веществами (например, пластифицированные полимеры); физико-химические свойства изделий из таких полимерных систем в значительной степени определяются спецификой взаимодействия полимер — низкомолекулярная жидкость. И наконец, в некоторых отраслях техники важное практическое значение имеет устойчивость полимеров к действию растворителей, прогнозировать которую также можно на основании свойств систем полимер — низкомолекулярная жидкость.

§ 1. Особенности свойств растворов полимеров

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

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

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

Образование полимерами истинных растворов не исключает возможности получения на их основе коллоидных систем. Типичными примерами таких систем являются сок каучуконосных растений (сок гевеи — стабилизированная белковыми соединениями дисперсия натурального каучука в воде, называемая латексом), а также получаемые в промышленности латексы синтетических полимеров (полибутадиеновые каучуки, полистирол, поливинилхлорид и др.).

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

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

Неограниченное набухание — это набухание, самопроизвольно переходящее в растворение. По мере проникновения молекул растворителя в массу полимера и увеличения его объема происходит все большее удаление макромолекул друг от друга и они начина-

ют медленно диффундировать в объем растворителя: возникает слой более разбавленного раствора, сосуществующий со слоем более концентрированного. Постепенно концентрации слоев выравниваются и образуется однофазная гомогенная система истинного раствора полимера.

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

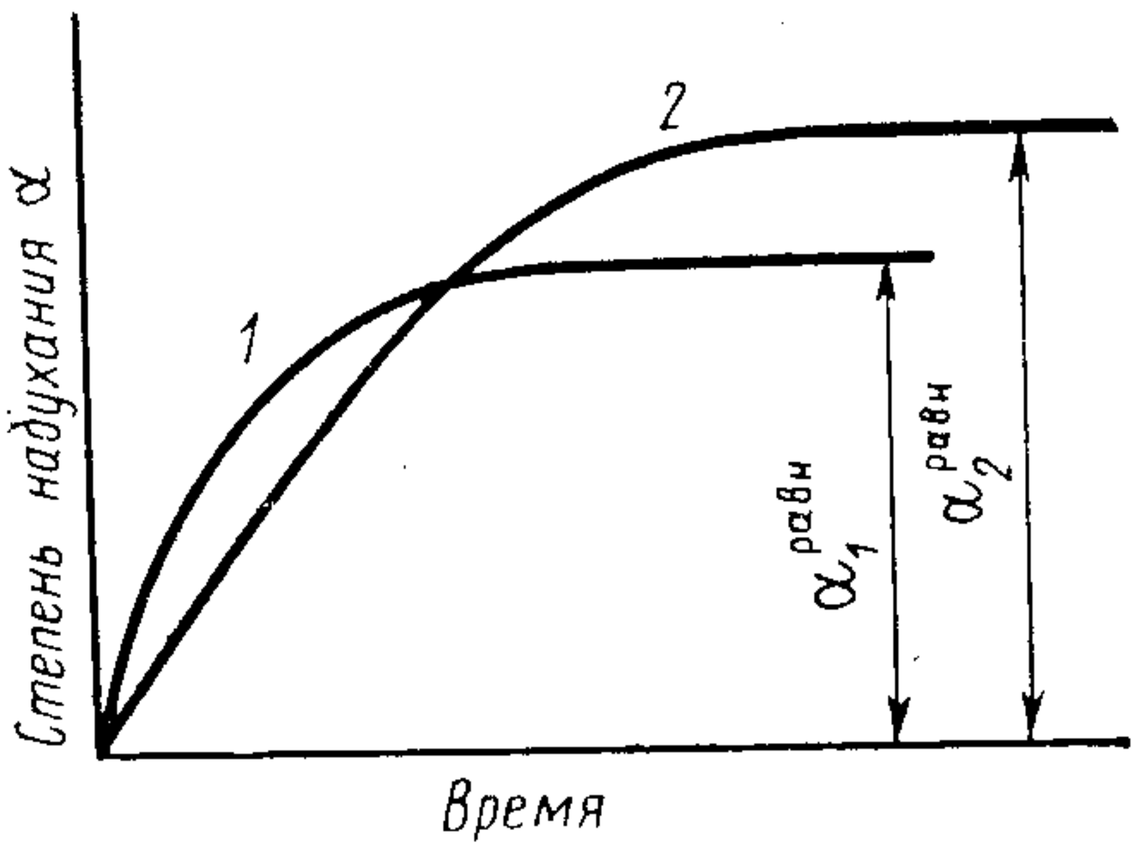


Рис. II-1. Ограниченное набухание двух различных полимеров

Ограниченно могут набухать как линейные, так и сетчатые полимеры. Линейные полимеры в определенных условиях могут набухать ограниченно, но при изменении этих условий ограниченное набухание может перейти в неограниченное. Так, природный полимер желатина при обычной температуре растворяется в воде ограниченно, а при нагревании выше 35° растворяется неограниченно, причем этот процесс обратим.

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

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

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \text{ или } \alpha = \frac{V - V_0}{V_0}, \qquad \text{(II-1)}$$

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

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

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

§ 2. Химическая природа полимера и его способность к растворению

Как и для низкомолекулярных веществ, в случае полимеров соблюдается известное правило «подобное растворяется в подобном», свидетельствующее о том, что обычно взаимно растворимы вещества, близкие по химическому строению, и нерастворимы соединения, резко отличающиеся по химическому строению. Так, можно ожидать хорошего растворения аморфных неполярных углеводородных полимеров (полиизобутилен, полиизопрен, полибутадиен) в предельных низкомолекулярных углеводородах (алканы нормального и изо-строения и их смеси — бензин), что и наблюдается в действительности. Но эти же полимеры не растворяются в полярных жидкостях (кетоны, спирты, вода). Наоборот, полимеры, содержащие в составе макромолекул полярные группировки (эфиры целлюлозы, полиакрилонитрил и т. п.), нерастворимы в неполярных жидкостях, но растворяются в жидкостях, близких к ним по полярности (амидные растворители, спирты, кетоны). В качестве одного из признаков «подобности» обычно используют близость энергии межмолекулярного взаимодействия в смешиваемых веществах.

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

$$\delta_i = \left(\frac{\Delta E^i_{\text{исп}}}{V_i} \right)^{0,5} = (\text{ПЭК})^{0,5}, \qquad \text{(II-2)}$$

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

Лучшим растворителем для данного полимера считают жидкость, δ которой близок к параметру растворимости полимера. Так как полимеры нельзя испарить и определить $\Delta E_{\text{исп}}$, то измеряют равновесную степень набухания образцов частично сшитого полимера в растворителях с различными δ и строят зависимость α—δ. Значение δ, соответствующее максимуму этой зависимости, принимают за δ полимера. В табл. II-1 приведены δ некоторых низкомолекулярных жидкостей и полимеров.

На основании данных табл. II-1 можно предположить, что полимеры с $\delta = 14$—18 не растворяются в жидкостях с $\delta > 25$, а полимеры с $\delta > 20$ нерастворимы в жидкостях с $\delta < 15$. Однако ни в коем случае нельзя делать вывод о том, что данный полимер растворяется во всех жидкостях, δ которых близко к параметру раст-

воримости этого полимера. Так, этилацетат и бензол имеют одинаковые значения δ, равные δ полистирола; но в бензоле полистирол растворим хорошо, а в этилацетате совсем нерастворим. Тот же полистирол растворяется в нитробензоле и не растворяется в ацетоне, несмотря на близкие значения их параметров растворимости. Следовательно, δ полимера и растворителя не всегда имеют предсказательную силу в отношении их взаимной растворимости.

Таблица II-1. Параметры растворимости некоторых низкомолекулярных жидкостей и полимеров

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

Параметр растворимости отражает только ту составляющую межмолекулярного взаимодействия, которая обусловлена ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями (т. е. дисперсионными, деформационными и диполь-дипольными), но не учитывает специфических взаимодействий функциональных групп полимера и растворителя, т. е. возможности образования водородных и донорно-акцепторных (координационных) связей. Именно вследствие высокой сольватирующей способности (образование координационных связей) неполярный растворитель тетрагидрофуран (дипольный момент $\mu = 0$) хорошо растворяет многие полярные полимеры (поливинилхлорид, полиуретаны).

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

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

§ 3. Термодинамика растворов полимеров

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

$$F = n + 2 - r, \qquad \text{(II-3)}$$

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

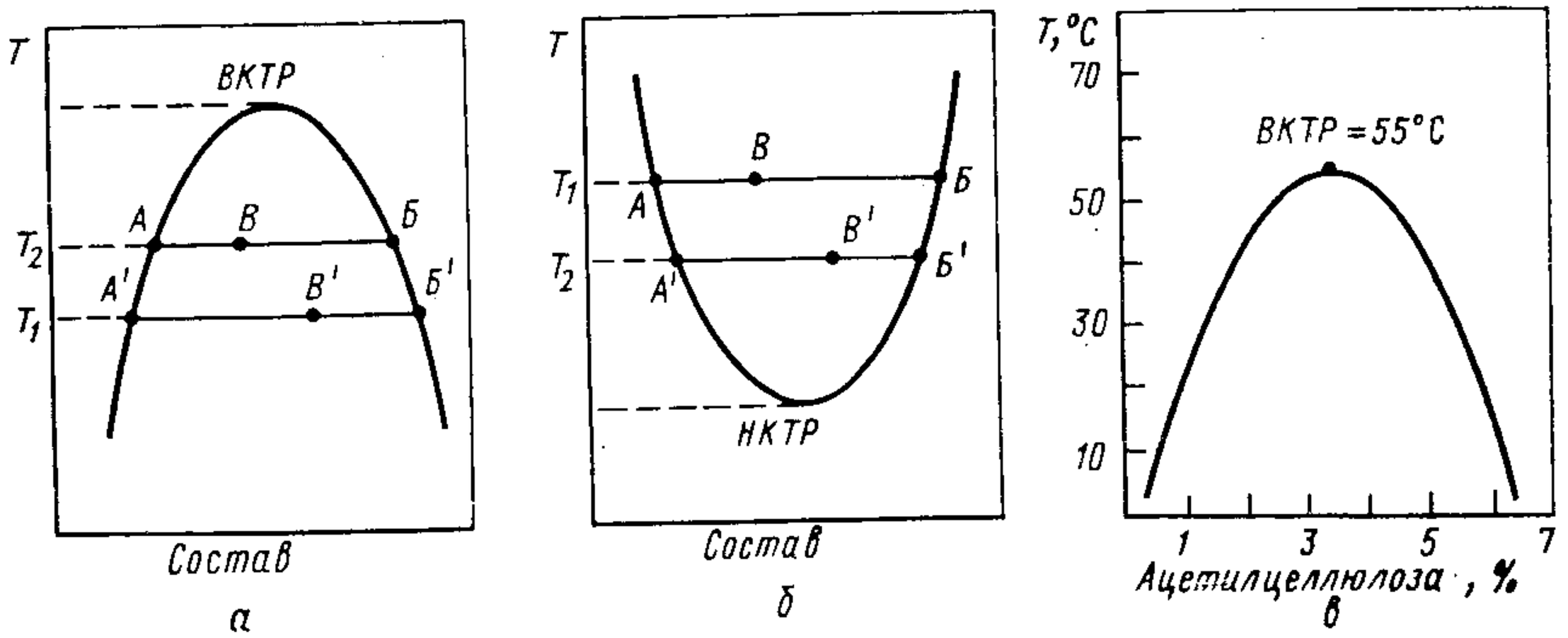


Рис. II-2. Диаграммы состояния:

а — жидкость — жидкость с верхней критической температурой растворения; *б* — жидкость — жидкость с нижней критической температурой растворения; *в* — системы ацетилцеллюлоза — хлороформ

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

$$F = n + 1 - r. \qquad \text{(II-4)}$$

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

При наличии двух фаз ($r=2$) конденсированная двухкомпонентная система имеет всего лишь одну степень свободы; это означает, что изменение температуры вызывает изменение концентраций компонентов в каждой фазе. При некоторой температуре концентрации компонентов в фазах могут выравняться и система станет однофазной, и наоборот: при некоторой температуре однофазный раствор может разделиться на две фазы с разной кон-

центрацией компонентов. Температуру, при которой происходит расслоение однофазного раствора на две фазы разного состава, называют температурой фазового разделения $T_{ф.р}$.

На рис. II-2 показаны типичные диаграммы фазового равновесия в системе жидкость — жидкость (аморфный полимер — растворитель). Кривая разделяет области составов, отвечающих одно- и двухфазной системам, и является совокупностью значений $T_{ф.р}$. Эту кривую, близкую по форме к параболе, называют *бинодалью*. Любая точка, лежащая внутри бинодали, отвечает двухфазной системе жидкость — жидкость, при этом состав каждой жидкой фазы

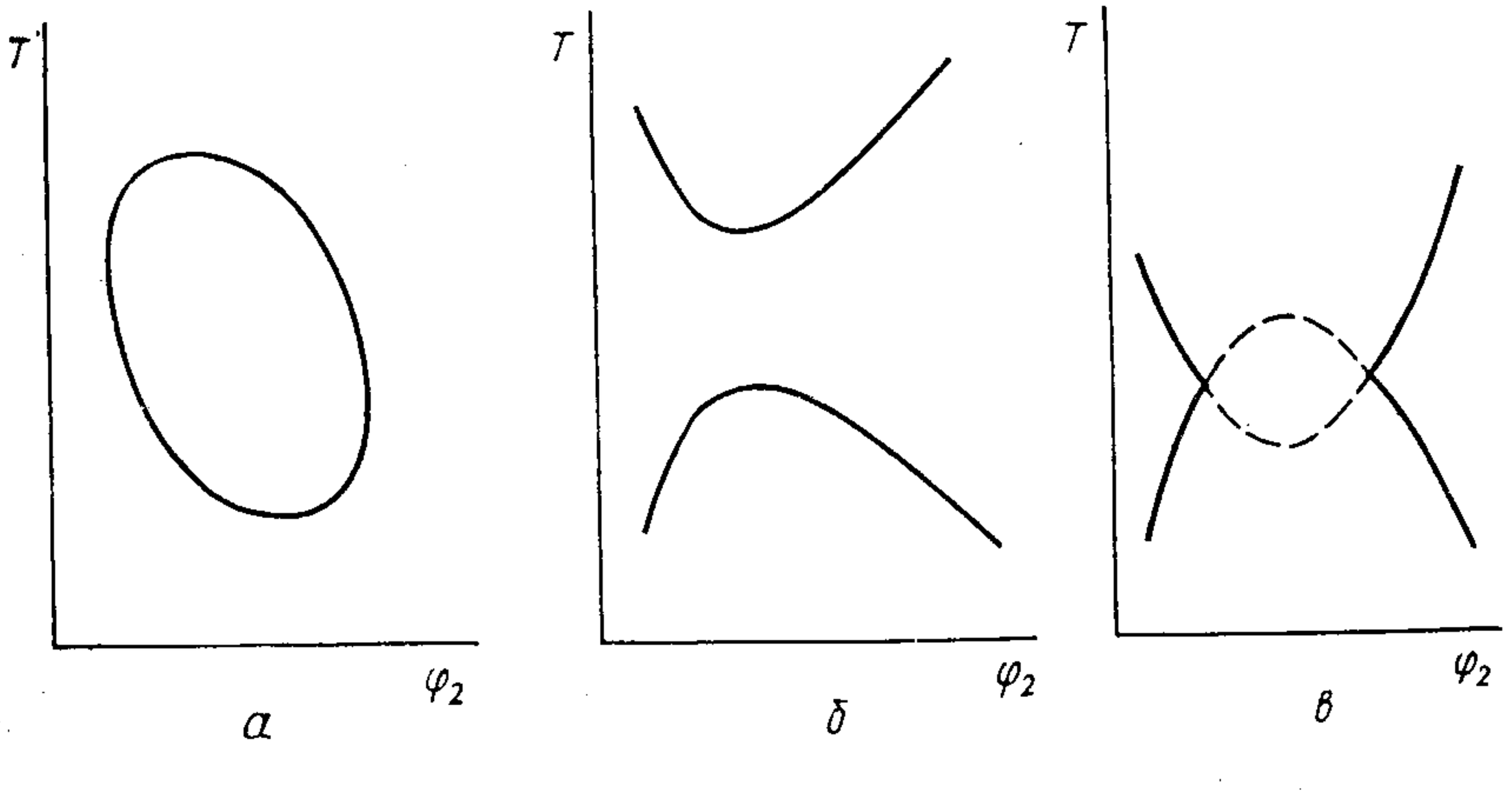


Рис. II-3. Возможные случаи расслоения системы аморфный полимер — растворитель (φ_2 — массовая доля полимера в растворе)

определяется координатами точек *А* и *Б* (*А′* и *Б′*). Точки, лежащие вне бинодали, отвечают однофазным растворам; составы растворов определяются координатами точек. Выравнивание составов двух фаз может происходить как при нагревании (рис. II-2, *а*), так и при охлаждении (рис. II-2, *б*), в связи с чем системы могут характеризоваться верхней (ВКТР) или нижней критической температурой растворения (НКТР). По абсолютной шкале температур они могут находиться в области высоких или низких температур в зависимости от характера взаимодействия полимера с растворителем.

Бинодали с ВКТР, кроме растворов ацетата целлюлозы в хлороформе (рис. II-2, *в*), получены также для систем полиизобутилен — бензол, полистирол — декалин и др. Многие растворы полимеров расслаиваются при нагревании, т. е. обладают нижней критической температурой расслоения. Одной из причин появления НКТР может быть разрушение при нагревании водородных или донорно-акцепторных связей, способствовавших первоначальному образованию раствора. Разрушение таких связей ухудшает сов-

местимость компонентов. Примерами подобных систем являются водные растворы некоторых полиоксиалкиленгликолей и метилцеллюлозы, а также раствора нитрата целлюлозы в этаноле. Вторая причина появления НКТР — различия в коэффициентах объемного расширения полимера и растворителя. При нагревании растворитель расширяется сильнее, сжимая макромолекулы и способствуя образованию ассоциатов с последующим выделением их в новую фазу. В этом случае НКТР обычно лежит выше температуры кипения растворителя, но ниже его критической температуры. В качестве примеров можно указать системы поливинилацетат — этилацетат, поливиниловый спирт — вода, ацетат целлюлозы — ацетон.

Таблица II-2. Верхние и нижние критические температуры растворения некоторых полимеров

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

Системы полимер — растворитель могут одновременно обладать ВКТР и НКТР, причем возможно два случая их появления (рис. II-3, *а, б*). В первом диаграмма состояния представляет собой замкнутый контур и ВКТР по шкале температур оказывается выше, чем НКТР, например система полипропиленоксид — вода. Во втором случае (рис. II-3, *б*) НКТР обусловлена различными коэффициентами объемного расширения и лежит значительно выше ВКТР. Существуют системы, в которых критические температуры растворения вообще не наблюдаются (рис. II-3, *в*): область вне бинодалей отвечает неограниченному смешению полимера с растворителем, т. е. однофазной системе, а внутри бинодалей — двухфазной. В отличие от низкомолекулярных систем жидкость — жидкость бинодали в системах полимер — низкомолекулярная жидкость сильно смещены в область малых концентраций полимера, т. е. критическая концентрация полимера очень мала. Это обусловлено громадной разницей в размерах смешиваемых компонентов.

Значения ВКТР и НКТР зависят от молекулярной массы: с ее увеличением в ряду полимергомологов ВКТР растет, а НКТР понижается, т. е. сокращается температурная область гомогенного

состояния. Это является свидетельством того, что высокомолекулярные полимергомологи всегда растворяются хуже своих низкомолекулярных аналогов. В табл. II-2 представлены критические температуры растворения для некоторых высокомолекулярных полимеров.

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

Истинность растворов полимеров подтверждается их подчинением законам термодинамики; применение этих законов позволяет оценить сродство полимера и растворителя, а также термодинамическую устойчивость бинарной системы полимер — низкомолекулярная жидкость, показать связь термодинамических параметров растворения с основными элементами структуры макромолекул (гибкостью цепей и плотностью их упаковки, молекулярной массой, фазовым состоянием и т. д.). Раствор полимера, как и раствор низкомолекулярного вещества или любая другая система, характеризуется термодинамическими параметрами: объемом V, внутренней энергией U, энтальпией H, энтропией S, энергией Гиббса G и др. Для процесса растворения принято определять разность между соответствующими термодинамическими функциями раствора и суммой этих же функций исходных компонентов до растворения.

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

$$G_{\text{р-ра}} < \Sigma G_i^0 n_i, \qquad \text{(II-5)}$$

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

Разность между этими величинами называют свободной энергией смешения:

$$\Delta G_{\text{см}} = G_{\text{р-ра}} - G_i^0 n_i, \qquad \text{(II-6)}$$

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

О направленности процесса смешения можно также судить по изменению парциальной молярной свободной энергии смешения каждого i-го компонента $\bar{G}_i$. Величина $\bar{G}_i$ равна приращению свободной энергии раствора данной концентрации при добавлении к

нему бесконечно малого количества i-го компонента при постоянных давлении p, температуре T и постоянном количестве остальных компонентов:

$$\bar{G}_i = \left(\frac{\partial G_i}{\partial n_i}\right)_{p, T, n_j} = \mu_i. \qquad \text{(II-7)}$$

Величину $\bar{G}_i$ называют химическим потенциалом i-го компонента μ_i; при самопроизвольном растворении должно происходить уменьшение μ_i, т. е.

$$\mu_i - \mu_i^0 = \Delta\mu_i < 0, \qquad \text{(II-8)}$$

где μ_i^0 — химический потенциал компонента $\bar{i}$ до растворения.

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

$$\bar{H}_i = \left(\frac{\partial H_i}{\partial n_i}\right)_{p, T, n_j}, \quad \bar{S} = \left(\frac{\partial S_i}{\partial n_i}\right)_{p, T, n_j}$$

и т. д. При этом объем раствора V изменяется на величину $\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V_i}{\partial n_i}\right)_{p, T, n_j}$. Для парциальных молярных величин справедливы все известные термодинамические соотношения, например

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

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

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

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

$$\Delta S_{ид} = \Delta\bar{S}_i = -R \ln x_i, \qquad \text{(II-9)}$$

т. е. энтропией, изменяющейся по тому же закону, что и при смешении идеальных газов. В уравнении (II-9) $\Delta\bar{S}_i$ — изменение пар-

циальной молярной энтропии компонента i при смешении; x_i — его молярная доля в смеси. Следовательно, изменение химического потенциала i-го компонента при образовании идеального раствора равно

$$\Delta\mu_i = \Delta\overline{G}_i = \Delta\overline{H}_i - T\Delta\overline{S}_i \text{ или } \Delta\mu_i = RT \ln x_i. \quad \text{(II-10)}$$

Если пар i-го компонента над раствором подчиняется законам идеальных газов [а уравнение (II-9) это предполагает], то химический потенциал этого компонента в растворе равен

$$\mu_i^{\text{р-р}} = \mu_i^0 + RT \ln p_i, \quad \text{(II-11)}$$

где μ_i^0 — химический потенциал i-го компонента в стандартном состоянии; p_i — парциальное давление пара i-го компонента над раствором. В то же время химический потенциал чистого компонента в тех же условиях равен

$$\mu_i^{\text{чист}} = \mu_i^0 + RT \ln p_i^0 \quad \text{(II-12)}$$

где p_i^0 — давление пара над чистым i-м компонентом. Следовательно, изменение химического потенциала при переходе от чистого i-го компонента к его раствору равно

$$\mu_i^{\text{р-р}} - \mu_i^{\text{чист}} = \Delta\mu_i = RT \ln (p_i/p_i^0). \quad \text{(II-13)}$$

Из уравнений (II-10) и (II-13) следует, что $x_i = (p_i/p_i^0)$. Последнее выражение впервые было эмпирически установлено Раулем и называется *законом Рауля*. Этот закон справедлив для идеальных растворов, т. е. растворов, образованных смешением сходных по химическому строению и размерам молекул вещества.

Большинство реальных растворов не являются идеальными. В них так же, как и в идеальных, при повышении концентрации растворенного вещества парциальное давление пара уменьшается, но при этом наблюдаются как положительные ($p_i/p_i^0 > 0$), так и отрицательные ($p_i/p_i^0 < 0$) отклонения от идеальности. Отрицательные отклонения свидетельствуют об уменьшении числа молекул данного компонента в паровой фазе, т. е. о хорошем взаимодействии компонентов в растворе. Положительные отклонения от идеальности являются следствием плохого взаимодействия между компонентами в растворе, поэтому молекулы растворителя стремятся перейти в паровую фазу в большем количестве, что и приводит к возрастанию p_i.

Парциальное давление пара, измеряемое над раствором полимеров, является давлением пара только растворителя (полимер не может быть переведен в газообразное состояние), которое всегда меньше, чем давление пара над чистым растворителем. Для растворов полимеров характерны резко отрицательные отклонения от идеальности (рис. II-4). Поскольку для термодинамически устойчивых растворов $p_i < p_i^0$, то из уравнения (II-13) следует, что

$\Delta\mu_i < 0$, т. е. химический потенциал каждого компонента в растворе меньше, чем в чистом виде. С этим связано также и осмотическое давление растворов.

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

$$\pi = p - p_0, \qquad \text{(II-14)}$$

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

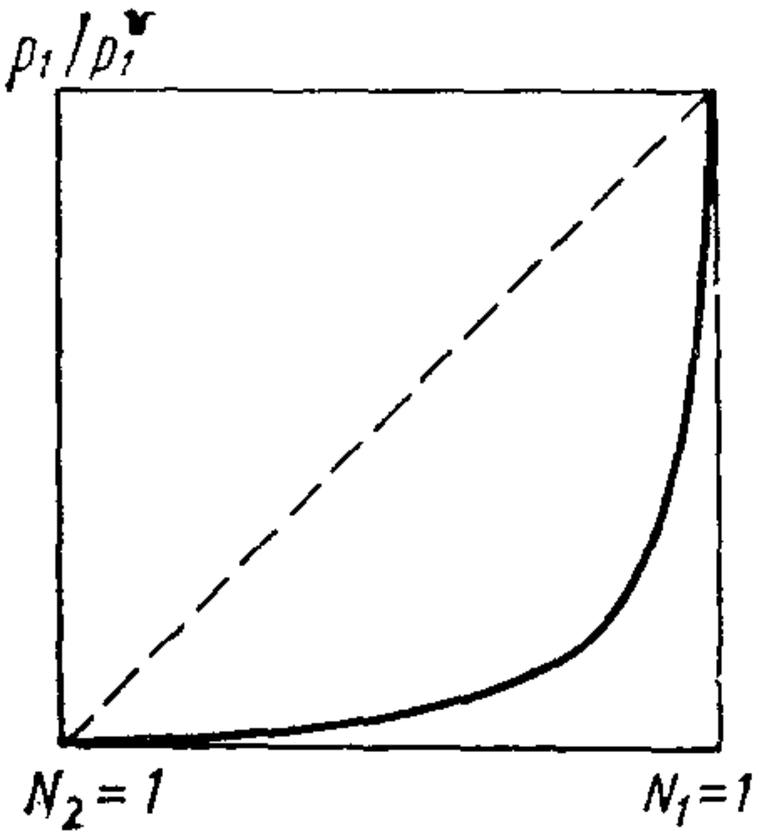


Рис. II-4. Изменение давления пара над раствором полимера (пунктир — идеальный раствор)

Как видно, осмотическое давление раствора равно добавочному давлению, которое необходимо приложить к раствору для того, чтобы химический потенциал растворителя в растворе стал равен химическому потенциалу чистого растворителя. В дифференциальной форме это можно записать в следующем виде:

$$d\mu_i = \bar{V}_i dp, \qquad \text{(II-15)}$$

отсюда

$$\int_{\mu_i}^{\mu_i^0} d\mu_i = \int_{p_0}^{p} \bar{V}_i dp, \qquad \text{(II-16)}$$

где $\bar{V}_i$ — парциальный молярный объем i-го компонента (растворителя). Для несжимаемого раствора $\bar{V}_i = \text{cosnt}$, поэтому после интегрирования уравнения (II-16) с учетом (II-14) получим

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

Следовательно,

$$\pi = -\frac{\Delta\mu_i}{\bar{V}_i}. \qquad \text{(II-17)}$$

Учет фактической сжимаемости растворов приводит к следующему выражению для осмотического давления:

$$\pi = -\frac{\Delta\mu_i}{\bar{V}_i^0(1 + \beta_T \pi/2)},$$

где $\bar{V}_i^0$ — парциальный молярный объем растворителя при нормальном давлении; β_T — коэффициент изотермической сжимаемости растворителя в растворе, который обычно принимают равным β_T чистого растворителя и независимым от давления.

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

Второй вириальный коэффициент является важным параметром, характеризующим качество растворителя. Рассмотрим раствор полимера в низкомолекулярном растворителе, обозначая индексом 1 растворитель и индексом 2 — полимер. Подставив в уравнение (II-17) $\Delta\mu_i$ из выражения (II-10), получим

$$\pi = -\frac{\Delta\mu_1}{\bar{V}_1} = -\frac{RT \ln x_1}{\bar{V}_1}, \qquad \text{(II-18)}$$

но так как $x_1 = 1 - x_2$, то $\pi = -\frac{RT}{\bar{V}_1} \ln (1 - x_2)$.

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

$$\pi = -\frac{RT}{\bar{V}_1}\left(-x_2 - \frac{x^2}{2} - \ldots\right). \qquad \text{(II-19)}$$

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

$$\pi = \frac{RT}{\bar{V}} x_2. \qquad \text{(II-20)}$$

Молярная доля полимера в растворе $x_2 = n_2/(n_1 + n_2)$. (n_1 и n_2 — число молей растворителя и полимера), но при больших разбавлениях, когда $n_1 \gg n_2$, можно с достаточной степенью точности принять $x_2 \simeq n_2/n_1$. Тогда уравнение (II-20) запишется в виде

$$\pi = \frac{RT}{V} n_2 = c^2 RT, \qquad \text{(II-21)}$$

так как $n_1\bar{V}_1 = V$ — объем растворителя; $c_2 = n_2/V$ — концентрация растворенного вещества (полимера), моль/л. Уравнение (II-21) было впервые эмпирически установлено Вант-Гоффом и носит его имя. Поскольку $n_2 = g_2/M_2$, то

$$\pi = \frac{g_2 RT}{M_2 V} \quad \text{или} \quad \pi = \frac{RT}{M_2} c_2', \qquad \text{(II-22)}$$

где $c_2' = g_2/V$ — концентрация растворенного вещества, г/л или г/мл.

Если представить уравнение (II-21) в виде $\pi/c_2 = RT$, то становится очевидной независимость приведенного осмотического давления π/c_2 от концентрации. Однако даже для разбавленных растворов полимеров уравнение Вант-Гоффа неприменимо и концентрационная зависимость приведенного осмотического давления в координатах $\pi/c_2 - c_2$ представляется чаще всего кривыми линиями, математическое описание которых может быть дано в виде ряда:

$$\frac{\pi}{c_2} = RT\,(A_1 + A_2 c_2 + A_3 c_2^2 + \ldots), \qquad \text{(II-23)}$$

где $A_1, A_2, A_3, \ldots$ — так называемые вириальные коэффициенты, которые вычисляют по эмпирическим зависимостям $\pi/c_2 = f(c_2)$. В общем случае эта зависимость выражается кривыми, вогнутыми к оси абсцисс, однако для малых концентраций полимера с достаточной степенью точности можно ограничиться двумя членами уравнения (II-23). Как следует из сопоставления уравнений (II-22) и (II-23), первый вириальный коэффициент $A_1 = 1/M_2$, поэтому, предположив, что A_3 и высшие вириальные коэффициенты равны нулю, уравнение (II-23) можно представить в виде

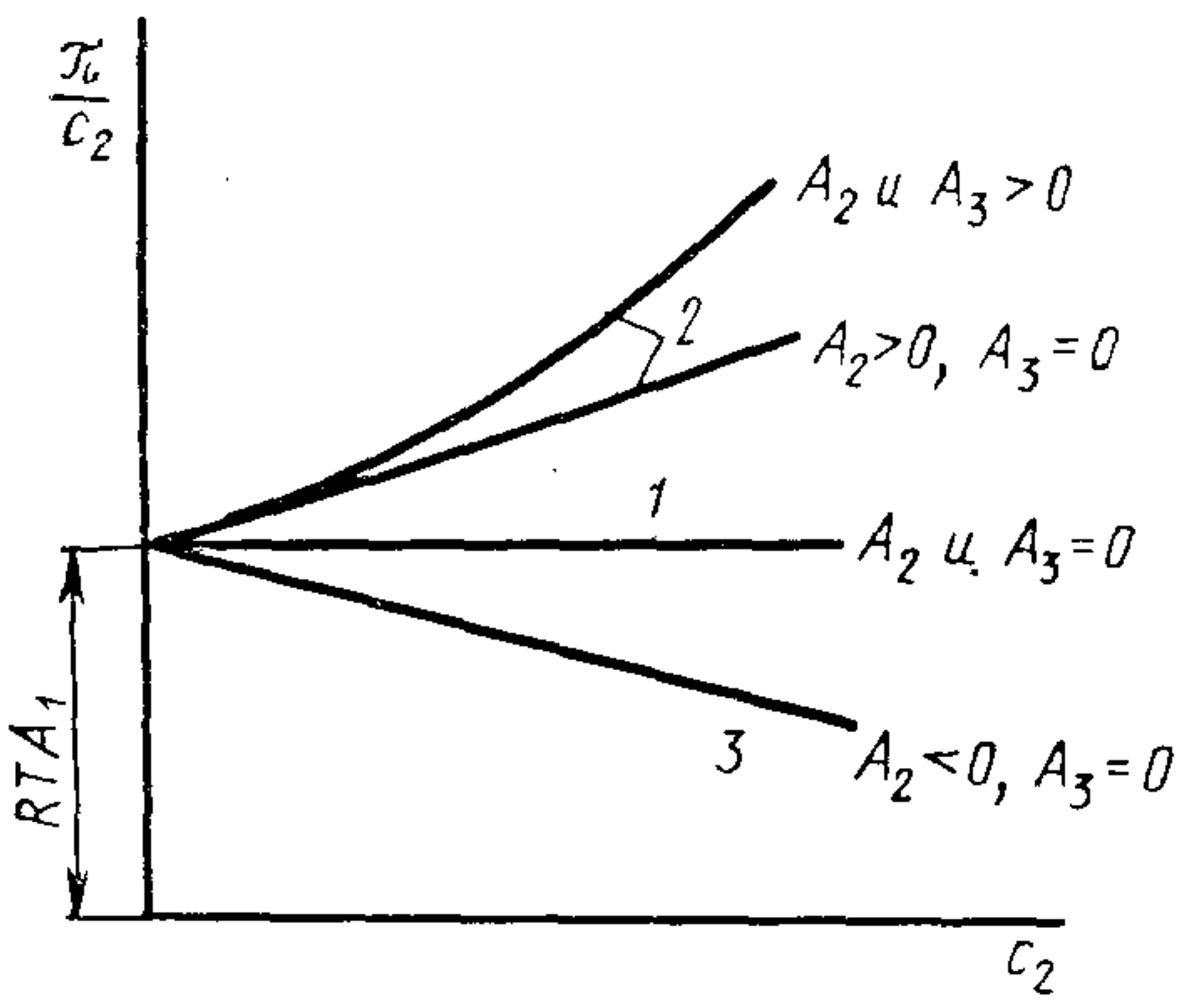


Рис. II-5. Зависимость π/c_2 от концентрации полимера в различных растворителях:
1 — идеальном; *2* — хорошем; *3* — плохом

$$\frac{\pi}{c_2} = RT\left(\frac{1}{M_2} + A_2 c_2\right). \qquad \text{(II-24)}$$

Для растворов одной фракции полимера в различных растворителях зависимость $\pi/c_2 = f(c_2)$ при $A_3 = 0$ выражается серией веерообразных прямых, сходящихся в одной точке оси ординат (рис. II-5). Отсекаемый на этой оси отрезок равен RT/M_2 и его величина не зависит от природы растворителя. Угол наклона прямых характеризует второй вириальный коэффициент A_2: при одинаковой концентрации полимера чем больше π (и следовательно, $\Delta\mu_1$), тем больше коэффициент A_2. Следовательно, этот коэффициент является мерой термодинамического сродства растворителя к полимеру.

Для идеального раствора $A_2 = 0$ и зависимость π/c от c выражается прямой, параллельной оси абсцисс; при $A_2 > 0$ растворитель является хорошим и тем в большей степени, чем больше угол

наклона прямых на указанной зависимости. Если $A_2<0$, то растворитель является термодинамически плохим. В табл. II-3 представлены значения A_2 для некоторых систем полимер — растворитель. Как видно, при близкой температуре для одного и того же полимера (полистирола) один растворитель является хорошим (дихлорэтан), а другой — плохим (циклогексан).

Таблица II-3. Значения второго вириального коэффициента для некоторых систем полимер — растворитель

Полимер	$M \cdot 10^{-3}$	Растворитель	T, °С	$A_2 \cdot 10^{-4}$, м³ · моль/кг²
Полистирол	1600	Толуол	22	3,12
		Дихлорэтан	22	2,88
		Циклогексан	27	—0,37
Полиизобутилен	720	Бензол	40	1,51
		Циклогексан	30	5,38
Поливинилацетат	200	Ацетон	30	6,00
		Метилэтилкетон	30	4,60

Изменение термодинамических параметров при растворении полимеров. Зная давление пара над раствором полимера или его осмотическое давление, можно рассчитать по уравнениям (II-13) и (II-17) $\Delta\mu_1$ для растворителя. Для другого компонента (полимера) $\Delta\mu_2$ рассчитывают, зная величину $\Delta\mu_1$, по уравнению Гиббса — Дюгема

$$x_1 \frac{d(\Delta\mu_1)}{dx_1} = x_2 \frac{d(\Delta\mu_2)}{dx_2}, \qquad \text{(II-25)}$$

где x_1 и x_2 — молярные доли растворителя и полимера в растворе. Для расчета удобнее пользоваться удельным химическим потенциалом, отнесенным к 1 г каждого компонента. По известным значениям $\Delta\mu_1^{уд}$ и $\Delta\mu_2^{уд}$ рассчитывают среднюю свободную энергию смешения, отнесенную к 1 г раствора:

$$\Delta g_{см} = w_1 \Delta\mu_1^{уд} + w_2 \Delta\mu_2^{уд} \qquad \text{(II-26)}$$

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

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

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

Растворение происходит самопроизвольно, если при этом уменьшается свободная энергия, т. е. $\Delta G_{см}<0$. Это возможно в случаях, представленных в табл. II-4.

Как видно, изменение энтальпии и энтропии при растворении может происходить различным образом — и увеличиваться и умень-

шаться, но критерием самопроизвольности образования раствора является неравенство $\Delta G_{см} < 0$. Например, в случае атермического растворения ($\Delta H = 0$) этот процесс определяется изменением энтропии, но при этом $\Delta S_{см} \neq -R \ln x_i$ (иначе это был бы идеальный раствор).

Энтальпия при растворении полимеров изменяется вследствие изменения межмолекулярного взаимодействия при переходе от разделенных полимера и растворителя к их гомогенной смеси (раствору). Энтальпия или теплота смешения определяется по уравнению

$$\Delta H_{см} = H_{р\text{-}ра} - \sum H_i^0 n_i, \qquad \text{(II-27)}$$

где $H_{р-ра}$ — энтальпия раствора; ΣH_i — сумма энтальпий компонентов.

Таблица II-4. Изменение термодинамических параметров при растворении полимеров

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

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

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

$$\bar{H}_i = \left(\frac{\partial H_i}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_j}. \qquad \text{(II-28)}$$

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

$$\frac{q_i}{dn_i} = \Delta\bar{H}_i. \qquad \text{(II-29)}$$

Из сопоставления интегральных теплот растворения некоторых полимеров (табл. II-5) можно сделать следующие общие заключения. Растворение неполярных полимеров в неполярных растворителях сопровождается, как правило, небольшими тепловыми эффектами, причем растворение некоторых полимеров в собственных гидрированных мономерах часто протекает атермически ($\Delta H = 0$) — системы полиметилметакрилат — метилизобутират, поливинилацетат — этилацетат.

В случае таких систем энергия взаимодействия между участками макромолекул (E_{22}) и между молекулами растворителя (E_{11}) практически равна энергии взаимодействия между молекулами

Таблица II-5. Интегральные теплоты растворения некоторых полимеров при 25°

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

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

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

Значительные тепловые эффекты возникают при растворении полярных полимеров в полярных растворителях (см. табл. II-5), особенно когда это связано с образованием прочных водородных связей между ними или с формированием сольватных оболочек (растворение целлюлозы в четвертичных аммонийных основаниях).

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

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{T} \Big/ \partial T\right)_p = -\frac{\Delta H}{T^2}, \qquad \text{(II-30)}$$

которое справедливо и для парциальных величин:

$$\left(\frac{\partial \Delta \mu_1}{T} \Big/ \partial T\right)_p = -\frac{\Delta \overline{H}_1}{T^2}. \qquad \text{(II-31)}$$

Для расчета необходимо измерить ΔG или $\Delta\mu_1$ при нескольких температурах.

Изменение энтропии при образовании растворов полимеров, так же как и при смешении низкомолекулярных веществ, отражает изменение взаимного расположения молекул, т. е. геометрию системы. Разность между энтропией раствора и суммой энтропий компонентов называют энтропией смешения:

$$\Delta S_{\text{см}} = S_{\text{р-ра}} - \sum S_i^0 n_i. \qquad \text{(II-32)}$$

Еще Гиббс показал, что при смешении двух идеальных газов происходит возрастание энтропии, которое для 1 моль смеси равно

$$\Delta S_{\text{см}} = -R(n_1 \ln n_1 + n_2 \ln n_2), \qquad \text{(II-33)}$$

где n_1 и n_2 — число молей смешиваемых компонентов.

Это уравнение справедливо, если форма и размер молекул смешиваемых компонентов одинаковы. Если же принять форму молекул растворяемого компонента в виде цилиндрических жестких стержней, то уравнение (II-33) примет вид

$$\Delta S_{\text{см}} = -R(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2), \qquad \text{(II-34)}$$

где φ_1 и φ_2 — объемная доля растворителя и полимера соответственно. Рассчитанную по уравнениям (II-33) и (II-34) $\Delta S_{\text{см}}$ называют идеальной энтропией смешения.

Однако определяемая энтропия смешения $\Delta S_{\text{см}}$ при образовании растворов полимеров оказывается больше (в большинстве случаев) или меньше, чем вычисленная по уравнению (II-34). При-

чина этого заключается в разупорядочении или, наоборот, упорядочении в расположении молекул исходных веществ при смешении. Общая энтропия смешения складывается из двух составляющих: комбинаторнальной и некомбинаторнальной:

$$\Delta R_{см} = \Delta S_{комб} + \Delta S_{некомб}. \qquad (II\text{-}35)$$

Комбинаторнальная энтропия смешения обусловлена только перестановками в расположении молекул исходных веществ: в растворе число способов расположения молекул больше, чем в разделенных индивидуальных веществах, вследствие появления возможности перестановок разнородных молекул, поэтому $S_{комб}$ всегда положительна, т. е. $\Delta S_{комб} > 0$.

Таблица II-6. Парциальные энтропии смешения каучука и толуола при 25°

Молярная доля каучука в растворе $x_2 \cdot 10^2$	$T\Delta S_2$, Дж/моль	
	расчетная	экспериментальная
0,146	0,36	20,9
0,341	0,84	154,9
0,795	1,96	745,2
1,36	3,36	1343,9
3,06	3,39	2876,3
6,43	15,87	3977,4

Вследствие взаимодействия компонентов раствора (водородные связи, донорно-акцепторное взаимодействие) раствор может оказаться более упорядоченным, чем исходные компоненты. Это приведет к уменьшению числа возможных перестановок и уменьшению энтропии. Доля общей энтропии смешения, обусловленная взаимодействием исходных компонентов, называется некомбинаторнальной $S_{некомб}$. При образовании раствора она может убывать или возрастать, в соответствии с чем $\Delta S_{некомб}$ может быть отрицательной или положительной.

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

При растворении неполярных гибкоцепных полимеров в неполярных растворителях экспериментально определяемые энтропии смешения во много раз превышают вычисленные по уравнению (II-34), что наглядно иллюстрируют приведенные в табл. II-6 данные для случая растворения натурального каучука в толуоле.

Причина этих расхождений связана с комбинаторнальной составляющей энтропии смешения. В конденсированном состоянии макромолекулы не могут реализовать все возможные для них конформации, так как этому препятствуют соседние участки данной

цепи или других макромолекул. При растворении участки цепей удаляются друг от друга и становятся легко реализуемыми все возможные конформации цепи, число возможных перестановок сегментов резко возрастает, что и приводит к существенному увеличению $S_{комб}$.

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

§ 4. Влияние различных факторов на термодинамику растворения полимеров

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

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

$$\Delta\bar{H}_2 = \Delta H_2^{пл} + \Delta\bar{H}_2^{см}, \qquad (II\text{-}36)$$

где $\Delta H_2{}^{пл}$ — теплоты плавления; $\Delta\bar{H}_2{}^{см}$ — парциальная теплота смешения переохлажденной жидкости с растворителем.

Первый член уравнения (II-36) всегда положителен, а второй может иметь различные знаки; в зависимости от знака второго члена и соотношения абсолютных величин $|H_2^{пл}|$ и $|\Delta\bar{H}_2^{см}|$ кристаллические полимеры могут растворяться с поглощением или выделением теплоты.

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

Гибкость макромолекул. Гибкоцепные полимеры, как правило, не содержат полярных связей и группировок и растворя-

ются в неполярных растворителях с небольшими по абсолютной величине и различными по знаку энтальпиями смешения (см. табл. II-5). Однако решающий вклад в уменьшение свободной энергии таких полимеров при растворении вносит комбинаторная составляющая энтропии, которая может в сотни раз превышать идеальную энтропию смешения. По мере увеличения жесткости цепи комбинаторная составляющая энтропии уменьшается и может стать равной идеальной энтропии смешения, определяемой по уравнению (II-34). Поэтому жесткоцепные полимеры преимущественно растворяются при $\Delta H < 0$, т. е. экзотермически. Однако в случае сильного взаимодействия между полимером и растворителем возможно связывание молекул последнего (например, в сольватных оболочках) и отрицательные значения некомбинаторной составляющей энтропии. Если $|T\Delta S| > |\Delta H|$, то $\Delta G > 0$ и начавшееся растворение полимера прекращается; поэтому жесткоцепные линейные полимеры часто склонны к ограниченному набуханию.

Плотность упаковки макромолекул также влияет на термодинамические параметры растворения и наиболее отчетливо это проявляется при растворении полимеров в собственных гидрированных мономерах, молекулы которых являются аналогами мономерного звена полимера. Далеко не всегда такие системы смешиваются атермически (см. табл. II-5), а наблюдаемые в ряде случаев отрицательные значения ΔH (полистирол — этилбензол, полиизобутилен — низшие алканы) обусловлены отрицательными значениями объемов смешения, т. е. сжатием при смешении вследствие разницы в величинах свободных объемов исходных веществ. Поэтому даже при нулевом изменении внутренней энергии системы ($\Delta U = 0$) растворение происходит с выделением теплоты ($\Delta H < 0$). Наоборот, при очень плотной упаковке макромолекулы могут наблюдаться положительные значения теплот растворения в собственном гидрированном мономере, как в случае системы поливиниловый спирт — этанол (см. табл. II-5). Следовательно, определение теплот растворения полимеров в собственных гидрированных мономерах может дать информацию о плотности упаковки макромолекул, т. е. о величине свободного объема полимера.

Молекулярная масса полимера оказывает влияние как на энтальпию, так и на энтропию смешения. При растворении в одном и том же растворителе ряда полимергомологов изменение энтальпии может быть обусловлено только различиями в плотности упаковки цепей: более длинные макромолекулы упаковываются менее плотно, особенно в случае жесткоцепных полимеров. Поэтому повышение молекулярной массы полимера будет понижать положительные ($\Delta H > 0$) и повышать отрицательные ($\Delta H < 0$) энтальпии смешения, т. е. способствовать самопроизвольному растворению. Однако более существенный вклад в изменение свободной энергии смешения в этом случае вносит энтропийный

фактор, особенно в случае жесткоцепных полимеров. С увеличением молекулярной массы при постоянной концентрации полимера в растворе уменьшается как число макромолекул, так и их подвижность — как следствие понижается число вероятных состояний (перестановок) системы W и ее энтропия $S = k \ln W$. Экспериментально (для полистирола, полиметилметакрилата, полиизобутилена и других полимеров) было установлено, что и парциальная энтропия смешения растворителя также уменьшается с ростом длины макромолекул вследствие возрастающих затруднений в обмене местами между ними и молекулами растворителя. Повышение молекулярной массы сильнее сказывается на изменении энтропии (величина ΔS изменяется быстрее, чем ΔH) и отрицательные значения ΔG при смешении с ростом длины цепей постепенно уменьшаются. Следовательно, растворение более высокомолекулярных полимеров термодинамически менее выгодно.

§ 5. Теория растворов полимеров

Одной из главных задач теории растворов является установление зависимостей между строением полимерных цепей и термодинамическими параметрами их растворов. В связи с неидеальностью растворов полимеров были сделаны попытки использовать для их анализа другие модели. Было показано, что для регулярного раствора ($\Delta H \neq 0$, а распределение молекул смешиваемых компонентов такое же, как в идеальном растворе: $\Delta S_{см} = \Delta S_{ид} = -R \ln x_i$) изменение внутренней энергии при образовании 1 моль такого раствора равно

$$\Delta U_1 = \bar{U}_1 - \bar{U}_1^0 = \left[\left(\Delta E_1^0 \right)^{0,5} - \left(\Delta E_2^0 \right)^{0,5} \right]^2 x_2^2 , \qquad \text{(II-37)}$$

где $\bar{U}_1$ и $\bar{U}_1{}^0$ — парциальные молярные внутренние энергии первого компонента в растворе и в исходном состоянии соответственно; x_2 — молярная доля второго компонента в растворе; $\Delta E_1{}^0$ и $\Delta E_2{}^0$ — молярные энергии испарения первого и второго компонентов.

Для регулярных растворов, в которых молекулы компонентов различаются по размерам, выражение (II-37) приобретает вид

$$\bar{U}_1 - \bar{U}_1^0 = \Delta \bar{U}_1 = \bar{V}_1 \varphi_2 \left[\left(\frac{\Delta E_1^0}{\bar{V}_1} \right)^{0,5} - \left(\frac{\Delta E_2^0}{\bar{V}_2} \right)^{0,5} \right]^2 , \qquad \text{(II-38)}$$

где $\bar{V}_1$ и $\bar{V}_2$ — парциальные молярные объемы компонентов; φ_2 — объемная доля второго компонента. Выше уже отмечено (с. 78), что отношение $\dfrac{\Delta E_1^0}{\bar{V}_i}$ называют плотностью энергии когезии данного компонента, а $\left(\dfrac{\Delta E_i^0}{\bar{V}_i} \right)^{0,5} = \delta_i$ — параметром растворимости. Квадрат величины, стоящей в квадратных скобках и характери-

зующий взаимодействие между молекулами в растворе, обозначают буквой B:

$$B = \left[\left(\frac{\Delta E_1^0}{\bar{V}_1}\right)^{0,5} - \left(\frac{\Delta E_2^0}{\bar{V}_2}\right)^{0,5}\right]^2 = (\delta_1 - \delta_2)^2. \qquad \text{(II-39)}$$

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

$$\Delta\bar{U}_1 = \Delta\bar{H}_1 = B\bar{V}_1\varphi_2^2 \qquad \text{(II-40)}$$

и

$$\Delta\bar{U}_2 = \Delta\bar{H}_2 = B\bar{V}_2\varphi_1^2. \qquad \text{(II-41)}$$

Разность химических потенциалов компонента 1 выражается уравнением

$$\Delta\mu_1 = \Delta\bar{H}_1 - T\Delta\bar{S}_1 = RT\ln x_1 + \bar{V}_1\varphi_2^2(\delta_1 - \delta_2)_2. \qquad \text{(II-42)}$$

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

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

все макромолекулы гибкие и обладают одинаковыми размерами;

квазикристаллическая решетка состоит из n_0 ячеек; в каждой находится одна молекула растворителя или один отрезок цепи, способный обмениваться местами с молекулами растворителя, при этом $\Delta H = 0$;

в системе имеется n молекул растворителя и N цепей полимера, каждая из которых состоит из r отрезков, т. е. $n_0 = n + rN$.

Для атермического раствора ($\Delta H = 0$) Флори и Хаггинс получили следующие выражения для парциальных энтропий смешения компонентов:

$$\Delta\bar{S}_1 = -R\ln(1-\varphi_2) - R\left(1 - \frac{1}{r}\right)\varphi_2; \qquad \text{(II-43)}$$

$$\Delta\bar{S}_2 = -R\ln(1-\varphi_1) + R(r-1)\varphi_1, \qquad \text{(II-44)}$$

а изменение свободной энергии при этом выражается уравнением

$$\Delta G_{\text{см}} = -T\Delta S_{\text{см}} = RT\,(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2). \qquad \text{(II-45)}$$

При переходе к неатермическим растворам $\Delta\mu_i$ рассчитывают по уравнению $\Delta\mu_i = \Delta\bar{H} - T\Delta\bar{S}_i$, подставляя в него значения $\Delta\bar{S}_i$ из выражений (II-43) и (II-44), а $\Delta\bar{H}_i$ из (II-40) и (II-41). После преобразований были получены следующие уравнения:

$$\Delta\mu_1 = RT \ln (1 - \varphi_2) + RT\left(1 - \frac{1}{r}\right)\varphi_2 + B\bar{V}_1\varphi_2^2, \qquad \text{(II-46)}$$

$$\Delta\mu_2 = RT \ln (1 - \varphi_1) - RT\,(r - 1)\,\varphi_1 + B\bar{V}_2\varphi_1^2, \qquad \text{(II-47)}$$

Поскольку макромолекулы состоят из r отрезков, объем которых принят равным объему одной молекулы растворителя, то $\bar{V}_2 = \bar{V}_1 r$ и $\frac{1}{r} = \frac{\bar{V}_1}{\bar{V}_2}$. Подставив последнее выражение в уравнение (II-45) и поделив обе его части на RT, получим следующее уравнение:

$$\frac{\Delta\mu_1}{RT} = \ln (1 - \varphi_2) + \left(1 - \frac{\bar{V}_1}{\bar{V}_2}\right)\varphi_2 + \frac{B\bar{V}_1}{RT}\varphi_2^2, \qquad \text{(II-48)}$$

где величина

$$\frac{B\bar{V}_1}{RT} = \chi_1 \qquad \text{(II-49)}$$

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

Для полимера большой молекулярной массы отношение $\bar{V}_1/\bar{V}_2$ мало, и если им пренебречь, то уравнение (II-48) принимает более простой вид:

$$\frac{\Delta\mu_1}{RT} = \ln (1 - \varphi_2) + \varphi_2 + \chi_1\varphi_2^2, \qquad \text{(II-50)}$$

где χ_1 — параметр взаимодействия полимера с растворителем (имеет очень важное значение в теории растворов). Однако теория еще не позволяет рассчитать параметр χ_1 и его определяют экспериментально по относительному давлению пара над раствором или измерением осмотического давления раствора полимера. Так, с учетом (II-13) выражение (II-50) можно записать в виде

$$\frac{\Delta\mu_1}{RT} = \ln\frac{p_1}{p_1^0} = \ln (1 - \varphi_2) + \varphi_2 + \chi_1\varphi_2^2 \text{ или } \ln\frac{p_1}{p_1^0} - \ln (1 - \varphi_2) - \varphi_2 = \chi_1\varphi_2^2$$

и далее

$$\left[\ln\frac{p_1}{p_1^0(1 - \varphi_2)} - 1\right] = \chi_1\varphi_2. \qquad \text{(II-51)}$$

Измерив в широком интервале концентраций p_1/p_1^0 и построив график зависимости величины, стоящей в квадратных скобках уравнения (II-51), от φ_2 получают прямую линию с тангенсом угла наклона, равным χ_1.

С учетом уравнений (II-17) и (II-18) и умножив обе части выражения (II-50) на $RT/\bar{V}_1$, получим

$$\pi = -\frac{\Delta\mu_1}{\bar{V}_1} = \frac{RT}{\bar{V}_1}\ln(1-\varphi_2) - \frac{RT}{\bar{V}_1}\varphi_2 - \frac{RT}{\bar{V}_1}\chi_1\varphi_2^2. \qquad \text{(II-52)}$$

После преобразований и замены объемной доли φ_2 на концентрацию в г/мл ($c_2 = \varphi_2 d_2$) уравнение (II-52) запишем в виде

$$\frac{\pi}{c_2} - \frac{RTd_1c_2^2}{3M_1d_2^3} = \frac{RT}{M_2} + \frac{RTd_1}{M_1d_2^2}\left(\frac{1}{2} - \chi_1\right)c_2, \qquad \text{(II-53)}$$

где d_1, d_2, M_1 и M_2 — плотности и молекулярные массы растворителя и полимера. При небольших концентрациях, при которых измеряют осмотическое давление, второй член левой части уравнения (II-53) пренебрежимо мал, поэтому

$$\frac{\pi}{c_2} = \frac{RT}{M_2} + \left[\frac{RTd_1}{M_1d_2}\left(\frac{1}{2} - \chi_1\right)\right]c_2. \qquad \text{(II-54)}$$

Уравнение (II-54) полностью тождественно выражению (II-24), если принять

$$A_2 = \frac{d_1}{M_1d_2^2}\left(\frac{1}{2} - \chi_1\right). \qquad \text{(II-55)}$$

Следовательно, из графической зависимости $\pi/c_2 - c_2$ по тангенсу угла наклона прямой определяют второй вириальный коэффициент и по нему рассчитывают параметр взаимодействия полимер — растворитель.

Из уравнения (II-55) следует, что для идеального растворителя при $A_2 = 0$ $\chi_1 = 0{,}5$; для хорошего растворителя при $A_2 > 0$ $\chi_1 < 0{,}5$; для плохого — при $A_2 < 0$ и $\chi_1 > 0{,}5$. Следовательно, χ_1 — мера термодинамического сродства между растворителем и полимером или мера качества растворителя.

Параметр χ_1, определенный по второму вириальному коэффициенту или по понижению давления пара, оказывается выше, чем рассчитанный по уравнению (II-49) на основании параметров растворимости компонентов. Это различие обусловлено тем, что выражение (II-49) не учитывает вклада во взаимодействие компонентов некомбинаториальной составляющей энтропии смешения. Флори показал, что параметр взаимодействия χ_1 может быть представлен в виде двух составляющих:

$$\chi_1 = \chi_H + \chi_S, \qquad \text{(II-56)}$$

где $\chi_H = \dfrac{\Delta\bar{H}_1}{RT\varphi_2^2}$; $\chi_S = -\dfrac{\Delta\bar{S}_{1\,(\text{некомб})}}{R\varphi_2^2}$.

Таблица II-7. Параметры термодинамического взаимодействия некоторых систем полимер — растворитель (20—25°)*

Полимер	χ_1 для растворителей					
	бензол	толуол	циклогексан	диоксан	ацетон	хлорбензол
Полиэтилен	0,360	0,280	—0,02	—0,05	—	—
Полиизобутилен	0,741	0,488	0,390	—	—	—
Полистирол	0,440	0,456	0,523	0,515	0,720	0,454
Полиметилметакрилат	0,437	0,452	—	0,424	0,478	—
Поливинилацетат	0,390	—	—	0,407	0,416	—
Поливинилхлорид	0,770	—	—	0,457	0,615	0,506
Полидиметилсилоксан	0,481	0,455	0,429	—	—	0,477
Натуральный каучук	0,421	0,393	0,394	0,600	1,360	0,440
Сополимер стирола и изобутилена (88 : 12)	0,418	—	0,482	—	—	—

* В связи с зависимостью χ_1 от концентрации полимера φ_2 в области ее больших значений и молекулярной массы приведенные в табл. II-7, а также в справочниках значения этого параметра являются усредненными величинами.

В табл. II-7 приведены параметры взаимодействия для некоторых пар полимер — растворитель.

В принципе, параметр взаимодействия не должен зависеть от концентрации полимера в растворе и для ряда систем неполярный полимер — неполярный растворитель это соблюдается (натуральный каучук — бензол, полиизобутилен — хлороформ). Однако по мере увеличения разницы в полярности смешиваемых компонентов наблюдается все большее отклонение экспериментальных значений χ_1 от расчетных, особенно в области больших концентраций полимера. В большинстве случаев χ_1 является возрастающей функцией концентрации раствора. Ниже приведены значения χ_1 для системы полиизобутилен ($M = 1{,}44 \cdot 10^6$) — *н*-пептан при 25°, подтверждающие эту зависимость:

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

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

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

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

§ 6. Фазовое равновесие в растворах полимеров. Θ-Условия

Рассмотренные выше диаграммы фазового состояния систем полимер — растворитель (см. рис. II-2 и II-3) должны следовать и из теории растворов. Если раствор расслаивается на две фазы, то в критической точке должны соблюдаться условия

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \varphi_2}\right)_c = 0 \text{ и } \left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial^2 \mu_2}\right)_c = 0. \qquad \text{(II-57)}$$

После дифференцирования уравнения (II-48) по φ_2 и соответствующих преобразований были получены выражения: для критической концентрации

$$\varphi_2^{\text{крит}} = \frac{1}{1 + r^{0,5}} \qquad \text{(II-58)}$$

и критического параметра взаимодействия

$$\chi_1^{\text{крит}} = \frac{1}{2r} + \frac{1}{r^{0,5}} + \frac{1}{2}. \qquad \text{(II-59)}$$

Из выражений (II-58) и (II-59) следует, что при очень больших молекулярных массах ($r \to \infty$) $\varphi_2^{\text{крит}}$ стремится к нулю, а $\chi_1^{\text{крит}} = 0,5$. Действительно, для большинства систем полимер — растворитель критическая концентрация при расслаивании на две фазы мала, а кривая фазового равновесия смещена в область больших разбавлений.

Для очень разбавленных растворов приведенные выше уравнения могут быть упрощены. Так, выражение (II-43) для парциальной энтропии после разложения в ряд члена $\ln(1-\varphi_2)$ и оставления только двух первых членов ряда было преобразовано к виду

$$\Delta\bar{S}_1 = -R\left(-\frac{\varphi_2^2}{2} - \frac{\varphi_2}{r}\right). \qquad \text{(II-60)}$$

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

$$\Delta\bar{S}_1 = R\frac{\varphi_2^2}{2}. \qquad \text{(II-61)}$$

В окончательное выражение для парциальной энтропии смешения Флори ввел множитель $2\Psi_1$, учитывающий влияние природы

растворителя на некомбинаториальную составляющую энтропии смешения ($2\Psi_1 = 1 - \chi_1$) и получил

$$\Delta\bar{S}_1 = R\Psi_1\varphi_2^2. \qquad \text{(II-62)}$$

Уравнение (II-40) для парциальной энтальпии было представлено в виде

$$\Delta\bar{H}_1 = RTk_1\varphi_2^2, \qquad \text{(II-63)}$$

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

$$k_1 = \frac{z}{kR}\left(\frac{E_{11} + E_{22}}{2} - E_{12}\right), \qquad \text{(II-64)}$$

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

Для очень разбавленных растворов изменение химического потенциала растворителя может быть определено с учетом выражений (II-62) и (II-63):

$$\Delta\mu_1 = \Delta\bar{H}_1 - T\Delta\bar{S}_1 = RT(k_1 - \psi_1). \qquad \text{(II-65)}$$

Но если в уравнение $\Delta\mu_1 = \Delta\bar{H}_1 - T\Delta\bar{S}_1$ подставить значения $\Delta\bar{H}_1 = RT\chi_H\varphi^2_2$ и $\Delta\bar{S}_1 = R\varphi^2_2/2$, то $\Delta\mu_1$ можно выразить так:

$$\Delta\mu_1 = RT\left(\chi_H - \frac{1}{2}\right)\varphi_2^2. \qquad \text{(II-66)}$$

Из сопоставления уравнений (II-65) и (II-66) следует:

$$\chi_H - \frac{1}{2} = k_1 - \psi_1. \qquad \text{(II-67)}$$

Если в уравнение (II-65) ввести параметр Θ, определяемый соотношением

$$\Theta = \frac{k_1 T}{\psi_1}, \qquad \text{(II-68)}$$

то получим

$$\Delta\mu_1 = -RT\psi_1\left(1 - \frac{\Theta}{T}\right)\varphi_2^2. \qquad \text{(II-69)}$$

Из уравнений (II-68) и (II-69) следует, что параметр Θ имеет размерность температуры; его называют Θ-*температурой,* или *температурой Флори.* Ее физический смысл заключается в следующем.

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

В идеальных растворах $\pi = RTc_2$, следовательно, при Θ-температуре второй вириальный коэффициент становится равным 0. Чаще всего Θ-температуру определяют экстраполяцией температурной зависимости A_2 к нулевому значению.

Из уравнений (II-67) и (II-68) получено выражение, показывающее зависимость Θ-температуры от $\chi_1^{крит}$:

$$\chi_1^{крит} = \frac{1}{2} - \psi_1\left(1 - \frac{\Theta}{T_{крит}}\right), \qquad \text{(II-70)}$$

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

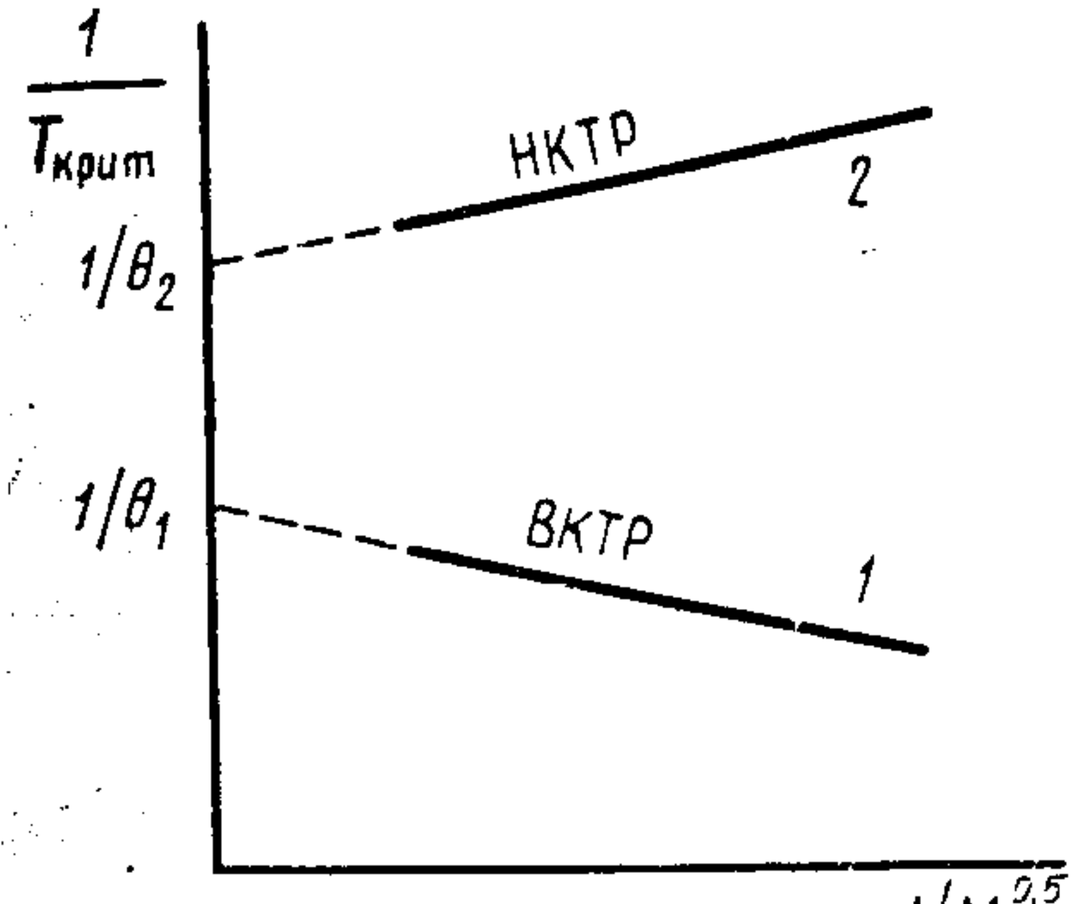


Рис. II-6. Определение Θ-температуры по зависимости $1/T_{крит}$ от $1/M^{0,5}$

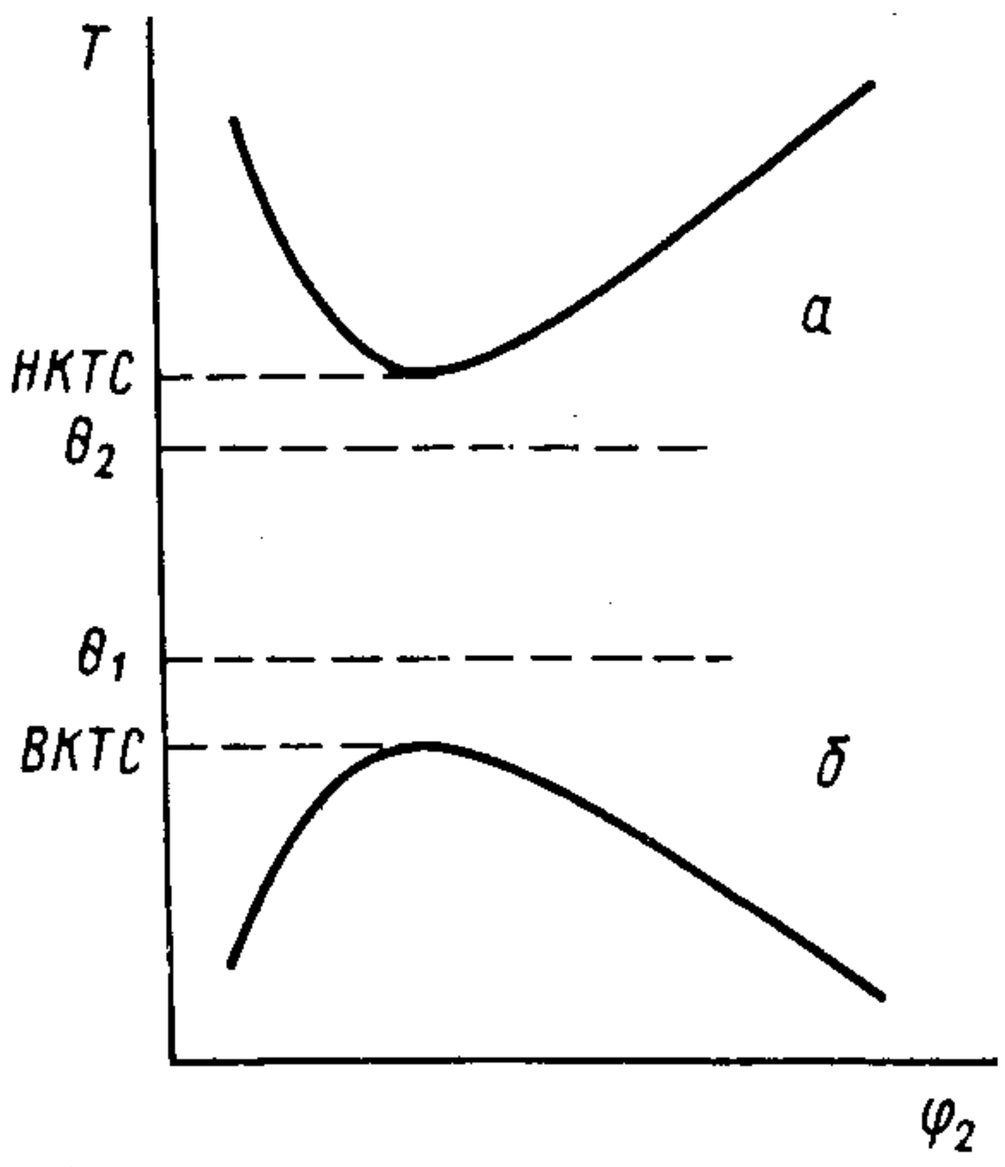


Рис. II-7. Фазовая диаграмма температура — состав для растворов полимеров с верхней (*б*) и нижней (*а*) температурами смешения и верхней (Θ_1) и нижней (Θ_2) тета-температурами

После комбинации последнего уравнения с (II-59) и замены r на молекулярную массу полимера M получим

$$\frac{1}{T_{крит}} = \frac{1}{\Theta} + K\frac{1}{\sqrt{M}}. \qquad \text{(II-71)}$$

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

Следовательно, Θ-температура — это критическая температура растворения полимера бесконечно большой молекулярной массы. Поэтому Θ-температуру можно найти, определяя критическую температуру смешения различных фракций полимера в одном и том же растворителе и экстраполируя зависимость $1/T_{крит} = f(1/M)^{0,5}$ к $1/M^{0,5} = 0$ (рис. II-6, прямая *1*).

В этом случае $\varphi_2^{крит}$ можно рассчитать по уравнению (II-58). Положение верхней критической температуры в рассматриваемой теории характеризуется следующим соотношением:

$$T_{ВКТС} = \frac{k_1 T r}{(1 - r^{0,5})^2} . \qquad (II\text{-}72)$$

Теория Флори — Хаггинса не может объяснить существования систем полимер — растворитель с нижней критической температурой смешения ($T_{НКТС}$), когда взаимная растворимость с понижением температуры улучшается (рис. II-7). Общим условием существования НКТС являются неравенства $\Delta H<0$ и $\Delta S<0$, в то время как для верхней критической температуры смешения выполняются условия $\Delta H>0$ и $\Delta S>0$. При наличии в системе НКТС появляется вторая Θ-температура, которая может быть определена по зависимости $1/T_{крит} = f(1/M^{0,5})$ (рис. II-6, прямая *2*). Вторую Θ-температуру называют *температурой Роулинса*. Следовательно, если система обладает верхней и нижней температурами смешения, то она должна иметь и две Θ-температуры (рис. II-7). Формально $T_{ВКТС}$ и $T_{НКТС}$ можно выразить через параметры Ψ_1 и k_1. Так как при указанных температурах $\Delta\mu_1 = 0$, то из уравнения (II-65) следует, что $k_1 - \Psi_1 = 0$; значит, температурная зависимость $(k_1 - \Psi_1)$ обладает максимумом при некоторой температуре, лежащей между $T_{НКТС}$ и $T_{ВКТС}$ (рис. II-8). Температуры, при которых разность $(k_1 - \Psi_1)$ равна нулю, соответствуют указанным температурам.

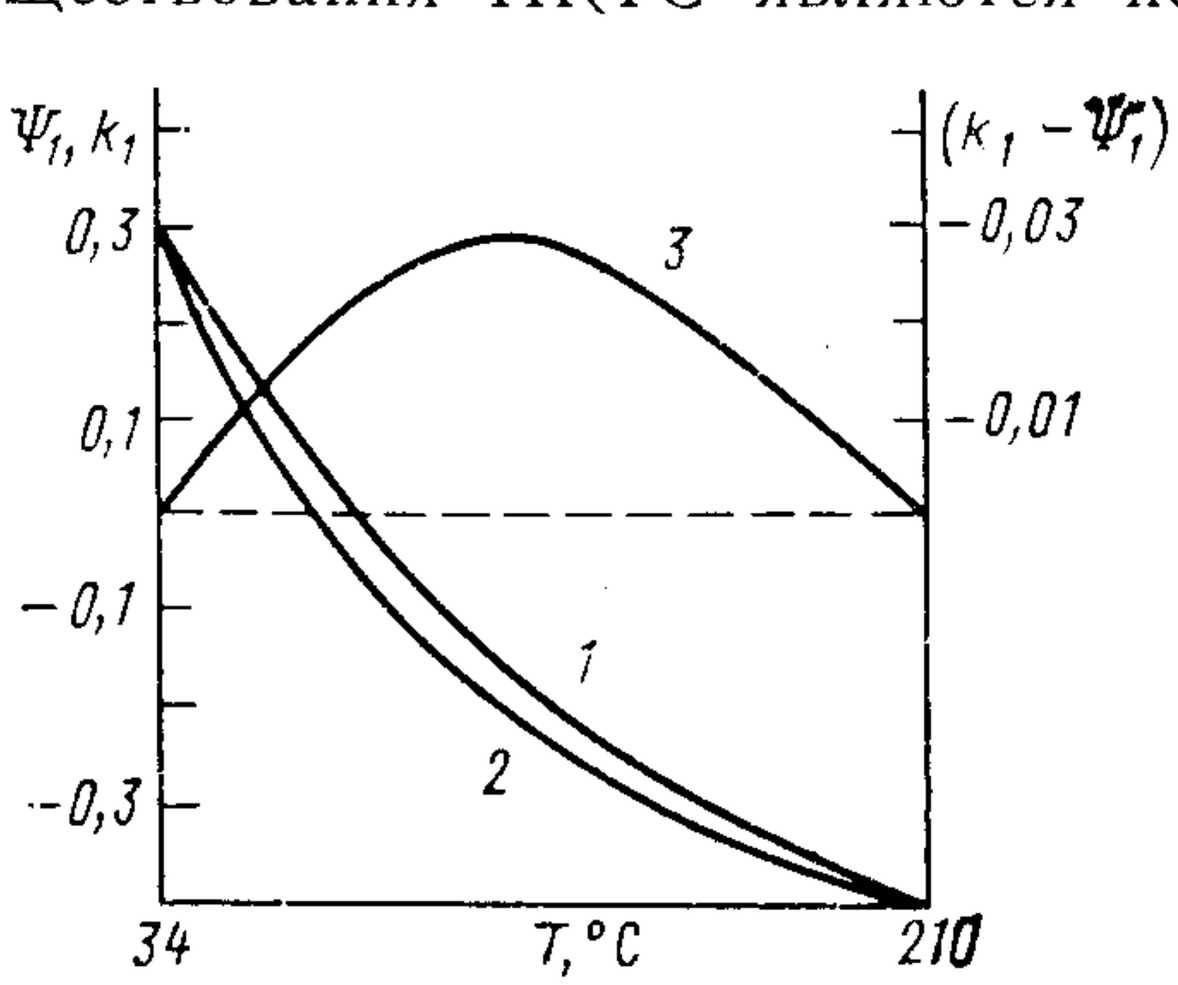


Рис. II-8. Температурная зависимость коэффициентов Ψ_1 (*1*), k_1 (*2*) и $(k_1 - \Psi_1)$ (*3*) для системы полистирол — циклогексан, обладающей верхней и нижней критическими температурами смешения

Как видно из рис. II-8, Ψ_1 уменьшается, становится отрицательной и продолжает уменьшаться с повышением температуры. Отрицательное значение Ψ_1 свидетельствует о том, что энтропия растворителя при растворении полимера уменьшается. Аналогично изменяется с температурой и k_1: при высоких температурах $k_1<0$ и $\Delta\bar{H}_1<0$, что может быть следствием различий коэффициентов теплового расширения растворителя и полимера и связанного с этим изменения объема при смешении.

Приведенные в табл. II-8 значения Θ-температур для ряда систем полимер — растворитель показывают, что для некоторых полимеров они могут быть достигнуты только в смешанных растворителях.

Таблица II-8. Θ-температуры для некоторых систем полимер — растворитель

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

* Температура Флори (Θ_1).
** Температура Роулинса (Θ_2).

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

В зависимости от термодинамического качества растворителя макромолекулы гибкоцепных полимеров в разбавленном растворе будут иметь

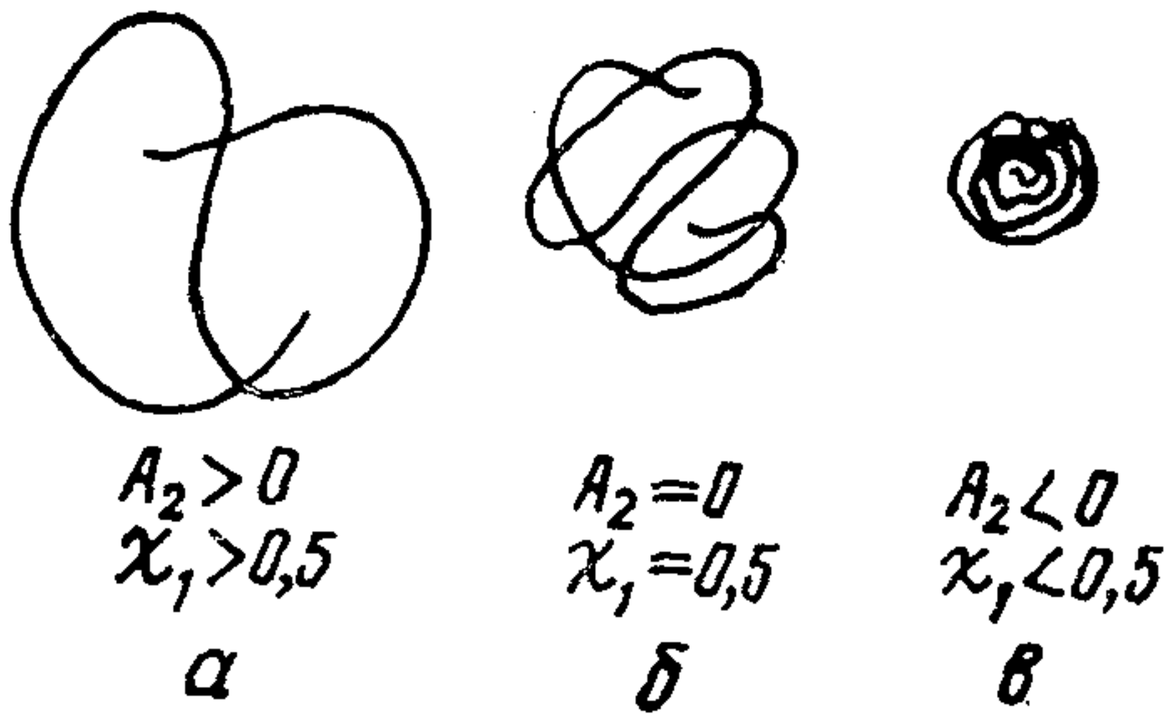


Рис. II-9. Схематическое изображение гибкой макромолекулы в хорошем (*а*), плохом (*в*) и Θ-растворителе (*б*)

различные формы (рис. II-9): развернутого рыхлого клубка — в хорошем, более свернутого (гауссовского) клубка — в Θ-растворителе. В термодинамически плохом растворителе вследствие преимущественного взаимодействия между участками цепи она свернется в плотную компактную глобулу. Концентрация насыщения в плохих растворителях невысока, так как при частых взаимных контактах глобул происходит их агрегация и последующее выпадение из раствора (расслоение).

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

$$\alpha_h^2 = \frac{\bar{h}^2}{\bar{h}_\Theta^2} \quad \text{или} \quad \alpha_R^2 = \frac{\bar{R}^2}{\bar{R}_\Theta^2}. \tag{II-73}$$

Различие между $\alpha^2{}_h$ и $\alpha^2{}_R$ обусловлено тем, что разбухание клубка макромолекулы в хорошем растворителе несколько анизотропно. Изменение энергии Гиббса клубка в растворе, вызванное набуханием, в теории растворов выражается уравнением

$$\frac{\partial(\Delta G)}{\partial\alpha} = \frac{6C_M kT(k_1 - \Psi_1)M^{0,5}}{\alpha^4}, \tag{II-74}$$

где C_M — константа; k — постоянная Больцмана; M — молекулярная масса полимера. Разбухание клубка вызывает его растяжение и противодействие, оказываемое тепловым движением сегментов цепи и выражаемое уравнением

$$\frac{\partial(\Delta G)}{\partial\alpha} = 3kT\left(\alpha - \frac{1}{\alpha}\right). \tag{II-75}$$

При равновесии эти эффекты выравниваются, следовательно,

$$\frac{2C_M(k_1 - \Psi_1)M^{0,5}}{\alpha^4} = \left(\alpha - \frac{1}{\alpha}\right) \tag{II-76}$$

или с учетом (II-68)

$$\alpha^5 - \alpha^3 = C'_M\Psi_1\left(1 - \frac{\Theta}{T}\right)M^{0,5}. \tag{II-77}$$

Из уравнения (II-77) следует, что размер реального клубка возрастает с увеличением молекулярной массы и на него влияет энтропийный член (Ψ_1). Из уравнения (II-77) также очевидно, что при температуре Флори ($T=\Theta$) член $\alpha^5-\alpha^3=0$, что возможно только при $\alpha=1$.

Исключенный объем. Разность $(\alpha^5-\alpha^3)=z$ в теории растворов Флори—Хаггинса — один из важнейших параметров, который связан с исключенным объемом макромолекулы. В разбавленных растворах сегменты статистически свернутых макромолекул не могут занять положений, уже занятых другими сегментами. Эффективный исключенный объем сегмента β_c, учитывающий вероят-

ность того, что в занятом им объеме не может находиться другой сегмент, определяется соотношением

$$\beta_c = 4\pi \int_0^\infty \left(1 - e^{-\frac{u(r)}{kT}}\right) r^2 dr, \qquad \text{(II-78)}$$

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

Исключенный объем макромолекулы $\beta_м$ равен

$$\beta_м = \beta_c N^2, \qquad \text{(II-79)}$$

где N — число сегментов в цепи.

Параметр z для гауссовой цепи связан с β_c соотношением

$$z = \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{1,5} N^{0,5} \frac{\beta_c}{A^3}. \qquad \text{(II-80)}$$

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

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

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 1,276z. \qquad \text{(II-81)}$$

Существует много эмпирических зависимостей между α и z, которые можно найти в литературе [2]. Однако величины β_c или z нельзя определить экспериментально, поэтому чаще используют зависимости между вторым вириальным коэффициентом A_2 и z, позволяющие оценить величину исключенного объема. Ниже приведены значения β_c, определенные в толуоле, для гомологов полистирола — $[-C(R)(C_6H_4X\text{-}n)CH_2-]_n$ — :

R и X	CH_3 и H	H и H	H и Cl	H и Br
$\beta_c \cdot 24$, см^3	40,4	23,7	9,9	1,8

Для многих полимеров не удается подобрать Θ-растворитель, поэтому невозмущенные «исключенным объемом» размеры клуб-

ков могут быть определены по экстраполяционным методикам. Установлено, что параметр исключенного объема z пропорционален $M^{0,5}$.

§ 7. Термодинамика растворов полимеров на основе закона соответственных состояний

Теория растворов полимеров Флори—Хаггинса до настоящего времени имеет большое значение, хотя она не может объяснить многих фактов: появление нижней критической температуры смешения, наличие отрицательных энтальпий смешения, концентрационную зависимость константы Хаггинса и др. Поэтому современная термодинамика разбавленных растворов полимеров основывается на законе соответственных состояний.

Соответственным состоянием веществ называют такое состояние, в котором их свойства выражены в приведенных величинах. Под последними понимают безразмерные величины, получаемые делением параметра, оценивающего какое-то свойство, на параметр приведения (нормирующий параметр). *Закон соответственных состояний* гласит, что зависимость между приведенными величинами выражается единой кривой для всего ряда рассматриваемых веществ. Это означает, что для всех веществ или растворов выполняется одно и то же уравнение состояния, связывающее объем, температуру и давление, выраженные через приведенные величины $\tilde{P}$, $\tilde{T}$ и $\tilde{V}$. Принципиальным является выбор параметров приведения, который в разных теориях осуществляется по-разному.

Теория Пригожина. Впервые параметры приведения для цепных молекул были введены Пригожиным, который при составлении модели учел изменение объема при растворении и рассматривал молекулы растворителя как сферические частицы, а макромолекулы — как связанные между собой сферические сегменты. Внешнее число степеней свободы сферической молекулы равно трем. При образовании такими молекулами цепочек часть внешних колебаний сфер переходит в малоамплитудные колебания внутри цепи, что приводит к уменьшению тепловой энергии, идущей на расширение объема. Кроме того, при связывании звеньев мономеров в цепь их концевые группы, образующие межмолекулярную поверхность, превращаются во внутримолекулярные, что приводит к уменьшению числа внешних контактов цепи, приходящихся на один сегмент, т. е. к уменьшению общей энергии взаимодействия.

Эти два обстоятельства были учтены введением для цепной молекулы внешних степеней свободы $3c^*$ и внешних контактов q^*. Если в системе имеется x_0 независимых сферических молекул, то они имеют число внешних степеней свободы $3c^* = 3x_0$. В случае соединения сферических частиц связями $3c^* = 2x_0 + 1$, при наложе-

нии ограничений на валентные углы $3c^* = x_0 + 3$ и т. д. В общем случае $3c^*$ и q^* — параметры, которые подбирают экспериментально.

Основной термодинамической характеристикой макромолекулы является отношение энергии тепловых колебаний c^*kT к энергии взаимодействия макромолекулы q^*E^* (E^* — энергия взаимодействия одного контакта или энергия взаимодействия в минимуме). Это отношение как раз и характеризует приведенную температуру:

$$\tilde{T} = \frac{T}{T^*} = \frac{c^*kT}{q^*E^*}, \qquad \text{(II-82)}$$

где $T^* = q^*E^*/(kc^*)$ — температура приведения.

При сравнении двух веществ их температуры T_1^* и T_2^* могут отличаться как из-за разницы E_{11} и E_{22}, так и из-за различия величин c_1^*/q_1^* и c_2^*/q_2^* (отличие молекулярных масс, гибкости цепей). Следовательно, даже при $E_{11} = E_{22}$ может иметь место неравенство $T_1^* \neq T_2^*$, что является принципиально важным и не учитывалось в теории Флори—Хаггинса.

Приведенная температура $\tilde{T}$ определяет степень расширения тела при нагревании или величину свободного объема. Для приведенного свободного объема $\tilde{V}_{св}$ (или доли свободного объема) в теории Пригожина было получено уравнение

$$\tilde{V}_{св} \approx 0{,}472(\tilde{T} - \tilde{T}_0), \qquad \text{(II-83)}$$

где $\tilde{T}_0$ — приведенная температура стеклования, т. е. температура, при которой в случае бесконечно медленного охлаждения жидкость переходит в стеклообразное состояние.

Таким образом, неравенство $T_1^* \neq T_2^*$ (и как следствие $\tilde{V}_{св_1} \neq \tilde{V}_{св_2}$) может быть обусловлено отличием энергии взаимодействия при одинаковых размерах молекул (например, бутан и бутанол) или при одинаковых E^* — различием в размерах молекул (нормальные алканы).

Основными параметрами приведения являются внутренняя энергия U_0, объем V_0 и энтропия S_0:

$$U_0 = q^*E^*, \quad V_0 = x_0v^*, \quad S_0 = c^*k, \qquad \text{(II-84)}$$

где v^* — объем сегмента в состоянии плотной упаковки. Тогда приведенные внутренняя энергия $\tilde{U}$, объем $\tilde{V}$, давление $\tilde{p}$ и энтропия $\tilde{S}$ для образца, состоящего из n молекул, вычисляют по формулам:

$$\tilde{U} = \frac{u}{nq^*E^*}; \quad \tilde{V} = \frac{V}{nx_0v^*}; \quad \tilde{S} = \frac{S}{nc^*k};$$

$$\tilde{p} = -\left(\frac{\partial \tilde{U}}{\partial \tilde{V}}\right)_{\tilde{S}} = \frac{pc^*v^*}{q^*E^*}; \quad \tilde{C}_p = \frac{C_p}{nc^*k}, \qquad \text{(II-85)}$$

где C_p — теплоемкость тела.

Для вычисления термодинамических функций раствора применяют законы сложения параметров приведения. Например, для $(\bar{c}^*/q^*)$ и $\bar{E}^*$ раствора получено

$$\left(\frac{\bar{c}^*}{q^*}\right) = \varphi_1 \frac{c_1^*}{q_1^*} + \varphi_2 \frac{c_2^*}{q_2^*} = \frac{c_1^*}{q_1^*}\left[1 - \lambda_E \varphi_2\right], \qquad \text{(II-86)}$$

$$\frac{\bar{E}^*}{E_{11}^*} = 1 + \delta_E \varphi_2 + \left(2\theta_E - 9\rho_E^2\right)\varphi_1\varphi_2, \qquad \text{(II-87)}$$

где параметры δ_E, λ_E, ρ_E и Θ_E определяются следующими соотношениями:

$$\delta_E = \frac{E_{22}^*}{E_{11}^*} - 1; \quad \lambda_E = \frac{c_2^*}{q}\left(\frac{c_1^*}{q_1^*}\right)^{-1};$$

$$\theta_E = \frac{1}{E_{11}^*}\left[E_{12}^* - \frac{E_{11}^* + E_{22}^*}{2}\right]; \quad \rho_E = \left(\frac{v_2^*}{v_1^*}\right]^{1/3} - 1. \qquad \text{(II-88)}$$

Для дисперсионных сил $\Theta_E \simeq 8\delta_E$.

Как видно из уравнений (II-86)—(II-88), кроме новых соотношений между термодинамическими величинами появляются также два новых параметра λ_E и ρ_E, отражающие тонкое различие в молекулярном строении смешиваемых компонентов.

Для приведенной температуры раствора при малых концентрациях полимера φ_2 получено следующее соотношение:

$$\tilde{T}_{\text{р-ра}} = \tilde{T}_1\left[1 - \varphi_2\left(\lambda_E + \delta_E + 2\theta_E - 9\rho_E^2 + \ldots\right]\right. . \qquad \text{(II-89)}$$

На основе уравнений (II-83) и (II-89) вычисляют разницу между свободным объемом при смешении и рассчитанным по аддитивной схеме $\delta V_{\text{св}}$:

$$\delta V_{\text{св}} = \left\{-\left(\tilde{V}_1 - \tilde{V}_2\right)\delta_E + \tilde{V}_1\left(\frac{\delta_E}{4} + 9\rho_E^2\right)\right\}\varphi_2 + \ldots . \qquad \text{(II-90)}$$

Выражение (II-90) показывает, что изменение объема при растворении может быть как отрицательным (первое слагаемое), так и положительным (второе слагаемое).

Для величин χ_1, k_1 и Ψ_1 в теории Пригожина получены следующие соотношения:

$$\chi_1 = \frac{E_{\text{исп}}}{RT} V_E^2 + \frac{c_{p_1}}{2R} \tau_E^2;$$

$$k_1 = \frac{E_{\text{исп}} + TC_{p_1}}{RT} V_E^2 - \frac{T\left(\mathrm{d}C_{p_1}/\mathrm{d}T\right)}{2R} \tau_E^2; \qquad \text{(II-91)}$$

$$\psi_1 - \frac{1}{2} = \frac{C_{p_1}}{R} V_E^2 - \frac{C_{p_1} + T\left(\mathrm{d}C_{p_1}/\mathrm{d}T\right)}{2R} \tau_E^2 .$$

В системе уравнений (II-91) $V_E = \sqrt{\frac{\delta^2}{4} + 9\rho_E^2}$; $E_{\text{исп}}$ — энергия испарения растворителя; C_{p_1} — теплоемкость растворителя при постоянном давлении.

Поскольку $E_{\text{исп}}$ и C_{p_1} всегда положительны, то χ_1 всегда больше нуля в отличие от предположений решеточной модели. Для растворов полимеров в олигомерах $\delta_E \simeq 0$ и, зная для них T_1^* и T_2^*, можно определить λ_E. Так, для полистирола в толуоле, полиэтилена в гептане и полидиметилсилоксана в гексаметилдисилоксане значения λ_E находятся в пределах 0,2—0,4. Поскольку при обычной температуре $C_{p_1} \sim 50$—66 кДж/(град·моль) и только за счет вклада λ_E (в среднем примем $\lambda_E \simeq 0{,}3$) значения χ_1 будут порядка 0,4. И такая большая величина χ_1 связана лишь с различием в структурном факторе c_1^*/q_1^* и c_2^*/q_2^* компонентов раствора.

При приближении температуры к критической точке (жидкость — газ) теплоемкость растворителя C_{p_1} и dC_{p_1}/dTS стремится к бесконечности. Это означает, что χ_1 становится больше 0,5, и это приводит к расслоению при повышенных температурах. Следовательно, рассматриваемая теория объясняет появление нижней критической температуры смешения и двух Θ-температур. Однако основная трудность этой теории заключается в выборе параметров приведения.

Новая теория Флори, сохраняя все исходные предпосылки теории Пригожина, использует параметры приведения, связанные с известными или легко определяемыми характеристиками исходных компонентов. Это термический коэффициент объемного расширения α_T, изотермический коэффициент сжимаемости β_T и термический коэффициент внутреннего давления γ. Основным параметром приведения является собственный объем сегмента v^* или собственный объем цепной молекулы $V^* = rv^*$.

Объем 1 г полимера V, состоящего из N макромолекул, можно представить как $V = vNr$, где v — объем сегмента вместе с приходящимся на 1 сегмент свободным объемом. Отношение v к v^* есть приведенный объем:

$$\tilde{v} = \frac{v}{v^*} \text{ или } \tilde{v} = \frac{V}{V^*}. \qquad \text{(II-92)}$$

Приведенный объем входит в уравнение состояния, полученное в новой теории Флори в следующем виде:

$$\frac{\tilde{p}\tilde{v}}{\tilde{T}} = \frac{\tilde{v}^{1/3}}{\tilde{v}^{1/3} - 1} - \frac{1}{vT}, \qquad \text{(II-93)}$$

где $\tilde{p}$ и $\tilde{T}$ — приведенные давление и температура.

Для атмосферного давления ($p \approx 1$ атм) уравнение (II-93) принимает более простой вид:

$$\tilde{T} = \frac{\tilde{v}^{1/3} - 1}{\tilde{v}^{1/3}}. \qquad \text{(II-94)}$$

При дифференцировании последнего выражения по температуре возникает производная объема вещества по температуре, связанная с коэффициентом β_T. После соответствующих преобразований было получено основное уравнение:

$$\tilde{v}^{1/3} - 1 = \frac{\alpha T}{3(1 + \alpha T)}. \qquad \text{(II-95)}$$

Приведенное давление связано с коэффициентом изотермической сжимаемости вещества β_T и с термическим коэффициентом давления γ:

$$-\beta_T = \frac{\tilde{p}(\mathrm{d}\tilde{v}/\mathrm{d}p)}{pv} \quad \text{и} \quad \gamma = \frac{\tilde{T}p}{T\tilde{p}}\left(-\frac{\partial\tilde{p}}{\partial T}\right)_{\tilde{v}}. \qquad \text{(II-96)}$$

Зная α_T вещества по уравнению (II-95), рассчитывают $\tilde{v}$, затем по уравнению (II-92) — v^*, по уравнению (II-94) — $\tilde{T}$ и по выражению (II-96) — приведенное давление $\tilde{p}$.

На основании свойств компонентов рассчитывают термодинамические параметры. Наиболее просто вычисляют объемы смешения: для этого сначала определяют аддитивное значение приведенного объема раствора $\tilde{v}_0$:

$$\tilde{v}_0 = \Phi_1\tilde{v}_1 + \Phi_2\tilde{v}_2, \qquad \text{(II-97)}$$

где Φ_1 и Φ_2 — заменяющие объемные доли компонентов параметры, связанные с числом и собственным молярным объемом молекул исходных веществ и отношением их поверхностей. Приведенный избыточный объем смешения $\tilde{v}_{см}$ и объем смешения ΔV рассчитывают по формулам:

$$\tilde{v}_{см} = \tilde{v} - \tilde{v}_0 \quad \text{и} \quad \frac{\tilde{v}_{см}}{\tilde{v}_0} = \frac{\Delta V}{V_0}. \qquad \text{(II-98)}$$

Сложнее обстоит дело с расчетом других термодинамических функций при смешении; для этого в новой теории вводят дополнительные параметры. Однако эта теория дает хорошее согласие с экспериментом, в особенности для однородных по составу молекул, например в рядах *н*-алканов.

§ 8. Гидродинамика разбавленных растворов полимеров

Изучение гидродинамических свойств разбавленных растворов полимеров является одним из основных способов определения молекулярных характеристик цепных молекул. Теория гидроди-

намических свойств изолированной макромолекулы основана на применении законов гидродинамики сплошной среды к расчету движений этой молекулы. При анализе поведения полимерных молекул в растворе наиболее важным является понятие о гидродинамическом взаимодействии элементов цепи. Рассмотрим сферически жесткую частицу диаметром $d_{сф}$, движущуюся под действием внешней силы F в среде растворителя с вязкостью η_0. Движение такой частицы описывается уравнением Навье — Стокса. Если на границе с частицей скорость движения жидкости v равна скорости движения частицы u, то по мере удаления от частицы скорость движения растворителя уменьшается и стремится к нулю (рис. II-10). Скорость жидкости, увлекаемой движущейся сферой, определяется соотношением

$$v = \mathrm{T}F, \qquad \text{(II-99)}$$

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

$$\bar{\mathrm{T}} = \frac{1}{6\pi\eta_0}\frac{1}{r}, \qquad \text{(II-100)}$$

где r — расстояние от движущейся частицы до данной точки.

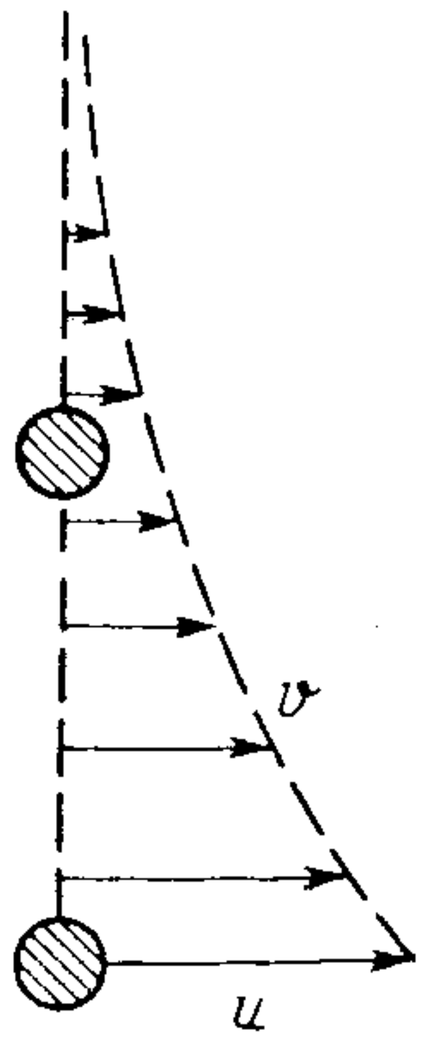


Рис. II-10. Распределение скорости жидкости v при движении в ней частицы со скоростью u

Вторая частица, находящаяся поблизости от первой и не подвергающаяся воздействию какой-либо силы, также будет двигаться со средней скоростью движения жидкости в месте ее расположения (рис. II-10). Такое взаимодействие между движущимися частицами, находящимися в вязкой жидкости, называют гидродинамическим.

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

Решение задачи по оценке возмущенного движения растворителя и гидродинамических взаимодействий между элементами цепной молекулы пока практически невозможно, поэтому пользуются различными приближениями. Гидродинамические уравнения для точечных силовых центров, имитирующих движущиеся частицы или их элементы (все элементы цепи считают одинаковыми),

решают методом Озеена. Для скорости жидкости v_q в точке q можно записать:

$$v_q = v_{q_0} + \Delta v_q, \tag{II-101}$$

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

$$\Delta v_q = \sum_{p=1}^{n} T_{pq} F_p (1 - \delta_{pq}). \tag{II-102}$$

В выражении (II-102) $\delta_{pq}=1$ при $p=q$ и $\delta_{pq}=0$ при $p\neq q$; n — число элементов цепи; T_{pq} — тензор подвижности, зависящий от расстояния r_{pq} между элементами цепи в точках p и q; F_p — сила, с которой элемент цепи в точке p действует на жидкость. Сила F_p зависит от относительной скорости движения элемента цепи и определяется по соотношению Стокса:

$$F_p = 3\pi\eta_0 d\,(u_p - v_p), \tag{II-103}$$

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

По уравнениям (II-102) и (II-103) рассчитывают силу, действующую на элемент в точке q:

$$F_q = 3\pi\eta_0 d\,(u_q - v_{q_0}) + 3\pi\eta_0 d \sum_{p=1}^{n} T_{pq} E_p (1 - \delta_{pq}), \tag{II-104}$$

Первое слагаемое уравнения (II-104) характеризует силу, с которой действовал бы один элемент цепи на растворитель, если бы макромолекула состояла из одного этого элемента. Второе слагаемое учитывает появление добавочных сил из-за наличия других элементов цепи (гидродинамическое взаимодействие).

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

$$\frac{3\pi\eta_0 L}{f_0} = \frac{l}{d} + \frac{l^2}{2L} \sum_{p,q=1}^{n} \left(\overline{\frac{1 - \delta_{pq}}{1/\bar{r}_{pq}}} \right), \tag{II-105}$$

где L — контурная длина цепи, моделируемая системой из соединенных друг с другом «бусинок» длиной l и диаметром d каждая; $1/\bar{r}_{pq}$ — усредненное по всем конформациям обратное расстояние между элементами p и q. Обычно $l=d$, а второе слагаемое в формуле (II-105) характеризует изменение коэффициента поступа-

тельного трения в результате гидродинамического взаимодействия элементов цепи между собой.

В выражении (II-105) фактически использован усредненный по направлениям тензор $\overline{T}_{pq}$; в общем случае важен выбор модели, в соответствии с которой проводят это усреднение. Так, для жестких и коротких цепей ($L<A$) получено выражение

$$\frac{3\pi\eta_0 L}{f_0} = \ln\frac{L}{d} + 0{,}57 + 0{,}43\,\frac{d}{L}\,, \qquad \text{(II-106)}$$

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

$$\frac{3\pi\eta_0 L}{f_0} = \ln\frac{L}{d} + 0{,}57 + 0{,}25\,\frac{L-2d}{A}\,. \qquad \text{(II-107)}$$

Для гибких гауссовых цепей по соотношению (II-105) было получено

$$f_0 = 5{,}11\eta_0(LA)^{0,5} = 5{,}11[\eta_0(\bar{h}^2)^{0,5}\,, \qquad \text{(II-108)}$$

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

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

$$D_0 = \frac{kT}{f_0}\,, \qquad \text{(II-109)}$$

$$S_0 = \frac{(1-\bar{v}\rho_1)M}{f_0 N_A}\,, \qquad \text{(II-110)}$$

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

Коэффициент вращательного трения макромолекул. Кроме поступательных перемещений макромолекула в растворе может совершать вращательное движение, при этом коэффициент вращательной диффузии $D_{вр}$ связан с коэффициентом вращательного трения $f_{вр}$ соотношением (II-109):

$$D_{вр} = \frac{kT}{f_{вр}}\,.$$

Для сферических жестких частиц диаметром d коэффициент вращательного трения равен

$$f_{вр} = \pi\eta_0 d^3. \qquad \text{(II-111)}$$

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

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

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

$$\frac{f_{вр}}{2v\bar{\eta}_0 M} = \frac{p^3}{\ln p + 0{,}19}. \qquad (II\text{-}112)$$

Отношение коэффициентов вращательного и поступательного трения определяет квадрат размеров частицы

$$\frac{f_{вр}}{f_0} = \frac{L^2}{9} \quad (\text{для } p > 10)$$

или

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

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

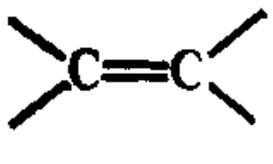
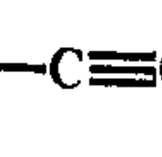
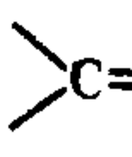
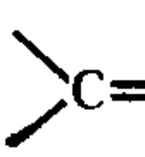
ЛИТЕРАТУРА

1. **Тагер А. А.** Физикохимия полимеров.— М.: Химия, 1978, 544 с.
2. **Рафиков С. Р., Будтов В. П., Монаков М. Б.** Введение в физикохимию растворов полимеров.— М.: Наука, 1978, 328 с.

III

часть

ЦЕПНЫЕ ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ

Многие органические соединения с кратными связями ( ,  ,  ,  ,), а также цик-

лические соединения способны в определенных условиях за счет раскрытия кратных связей или напряженных циклов образовывать длинные линейные цепи:

$$nM \rightarrow -[-M-]_n-$$

Эти цепи содержат повторяющиеся звенья, идентичные по составу мономерам, и образуются без потери какого-либо фрагмента молекулы мономера. Полимеры такого типа часто называют аддиционными полимерами, а процессы их образования — полиприсоединением или аддиционными реакциями полимеризации.

Полиприсоединение — цепной процесс, который включает три стадии:

инициирование (образование активных центров);

рост цепи вследствие присоединения молекул мономера к образовавшимся активным центрам;

обрыв цепи в результате реакции активного центра с инициатором, другим активным центром, с примесями или со специально вводимыми веществами.

Общая схема аддиционной полимеризации, независимо от природы активных центров, может быть представлена следующим образом (звездочкой обозначен активный центр):

$I \rightarrow I^*$

$I^* + M \rightarrow IM^*$ (инициирование)
$IM^* + M \rightarrow IMM^*$

. . . . . (рост цепи)
$I(M)_{i-1}M^* + M \rightarrow I(M)_iM^*$

$I(M)_iM^* \rightarrow$ неактивный полимер (обрыв цепи)

Центрами роста цепи могут быть свободные радикалы, анионы, катионы, комплексные соединения и соединения с электрононенасыщенными атомами. В табл. III-1 приведены некоторые из наиболее распространенных ненасыщенных мономеров и указана возможность их полимеризации по цепному механизму под действием тех или иных активных центров.

Как видно, большинство виниловых мономеров (соединений с двойными углерод-углеродными связями) подвергается аддиционной полимеризации под действием радикальных инициаторов. Вместе с тем ненасыщенные мономеры более избирательны к ионным инициаторам: одни не полимеризуются под действием анионных, другие — катионных инициаторов. Карбонильные, изоцианатные и нитрильные мономеры, наоборот, не полимеризуются по радикальному механизму вследствие высокой поляризации в них кратных связей; цепная полимеризация указанных мономеров происходит лишь в присутствии ионных инициаторов.

Таблица III-1. Способность к цепной полимеризации некоторых ненасыщенных мономеров

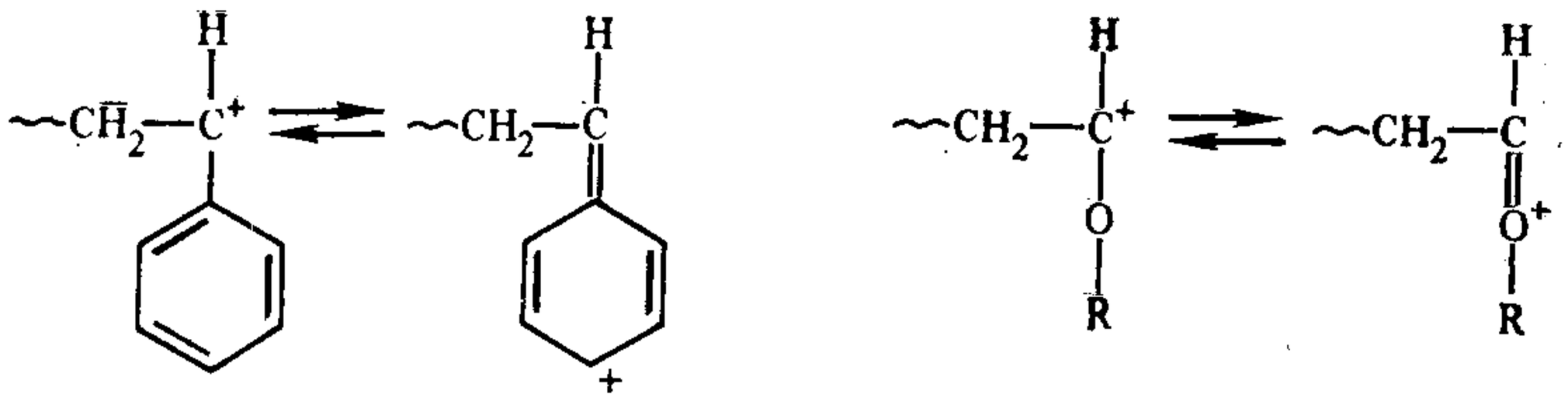
Мономер	Тип инициирования			
	радикальный	катионный	анионный	ионно-координационный
Этилен	+	+	+	+
α-Олефины	—	—	—	+
1,1-Диалкилолефины	—	+	—	+
Диены-1,3	+	+	+	+
Стирол, его замещенные	+	+	+	+
Галогенированные олефины	+	—	—	+
Сложные виниловые эфиры	+	—	—	—
Акрилаты, метакрилаты	+	—	+	—
Акрилонитрил, акриламид	+	—	+	—
Простые виниловые эфиры	—	+	—	+
Альдегиды, кетоны	—	+	+	—
Изоцианаты	—	—	+	—
Нитрилы	—	—	+	—
Ацетиленовые соединения	—	—	+	—

Причина различного отношения к активным центрам той или иной природы заключена в химическом строении мономеров. Индуктивное и резонансное влияние заместителя у двойной углерод-углеродной связи определяет возможный тип полимеризации алкенового мономера: радикальный, анионный или катионный. Влияние заместителя сказывается на изменении электронной плотности двойной связи и способности этого заместителя стабилизировать свободный радикал, анион или катион.

Электронодонорные заместители (Y═алкил-, алкокси-, алкенил- и фенил-радикалы) увеличивают электронную плотность двойной связи C═C

$$\overset{\delta-}{CH_2} = CH \leftarrow \overset{\delta+}{Y}$$

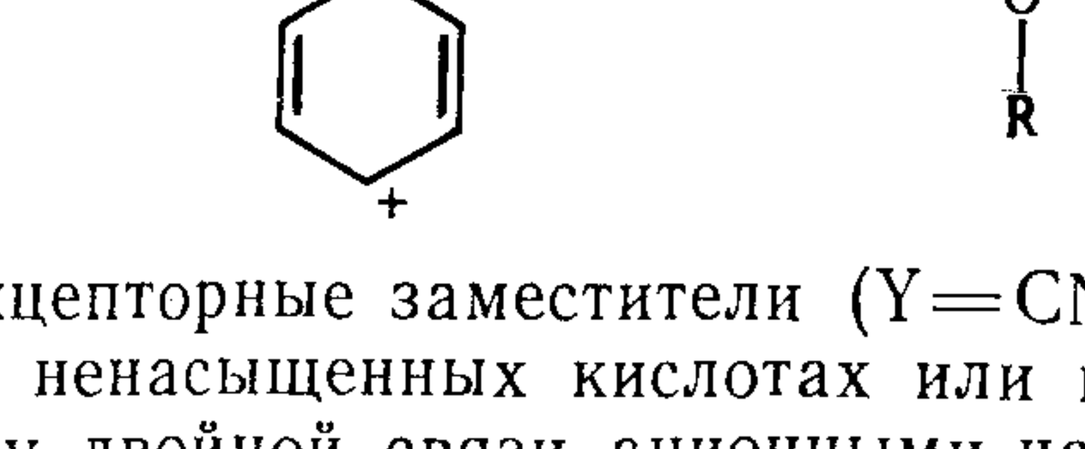
и облегчают присоединение ее к катионным частицам. Кроме того, электронодонорные заместители стабилизируют растущие макрокатионы вследствие резонансного взаимодействия — делокализации положительного заряда, показанной на примере полимеризации стирола и простых виниловых эфиров:



Электроноакцепторные заместители (Y═CN и C═O) в альдегидах, кетонах, ненасыщенных кислотах или их сложных эфирах облегчают атаку двойной связи анионными частицами вследствие уменьшения на ней электронной плотности

$$\overset{\delta+}{CH_2} = CH \rightarrow \overset{\delta-}{Y}$$

Указанные электроноакцепторные заместители также стабилизируют растущие макроанионы вследствие делокализации отрицательного заряда, например при полимеризации акриловых эфиров:

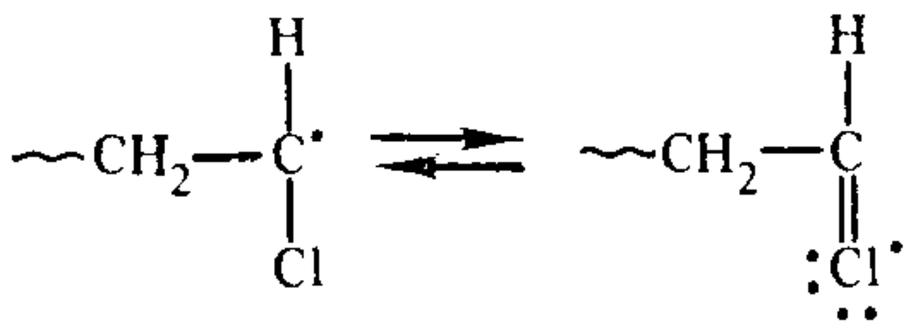


(R—H, CH_3; R′ — органический радикал).

Стабилизирующим эффектом по отношению к растущему иону обладают также и электронодонорные фенильная и алкенильные

группы, поэтому такие мономеры, как стирол и бутадиен (см. табл. III-1), способны к полимеризации по катионному и анионному механизмам. В то же время слабые электронодонорные резонансные и слабые электроноакцепторные индуктивные эффекты атомов галогенов в галогеналкиленах практически никак не отражаются на способности последних к ионной полимеризации (например, винилхлорид полимеризуется преимущественно по радикальному типу).

Радикальные частицы являются электрически нейтральными, поэтому требования для атаки π-связи и стабилизации растущего радикала не являются такими жесткими, как в ионной полимеризации. Растущие радикалы резонансно стабилизированы с большинством заместителей, например



Резонансная стабилизация растущих радикалов путем делокализации свободного электрона между двумя или несколькими атомами, как правило, облегчает протекание радикальной полимеризации виниловых мономеров.

Среди цепных процессов полимеризации, протекающих на активных центрах с электрононенасыщенными атомами, наибольший интерес представляют процессы полимеробразования с участием карбеновых частиц. К таким процессам относится реакция образования макроциклических полиалканомеров метатезисом циклических олефинов (см. гл. 1, § 2).

Ионно-координационная полимеризация рассмотрена в гл. 8.

Глава 6

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Полимеризацию ненасыщенных соединений — олефинов и их производных, диенов, ненасыщенных кислот и их производных (эфиров, амидов и нитрилов) — часто осуществляют по свободнорадикальному механизму. Полимеризация инициируется свободными радикалами и рост макромолекулы начинается с присоединения к двойной связи молекулы мономера инициирующего радикала $R^{\bullet}$ с образованием нового радикала, размер которого больше размера инициирующего радикала на одно мономерное звено:

$$R^{\bullet} + CH_2 = CHX \rightarrow RCH_2 - \dot{C}HX$$

Рост макромолекулы происходит в результате дальнейшего присоединения молекул мономера к радикалу, причем после каж-

дого акта присоединения образуется новый свободный радикал, длина которого больше длины предыдущего радикала на одно мономерное звено:

$$RCH_2 = \dot{C}HX + CH_2 = CHX \rightarrow RCH_2CHXCH_2\dot{C}HX$$

$$RCH_2CHXCH_2\dot{C}HX + CH_2 = CHX \rightarrow RCH_2CHXCH_2CHXCH_2\dot{C}HX$$

. . . . . .

$$R-(CH_2CHX)_{n-1}-CH_2\dot{C}HX + CH_2 = CHX \rightarrow R(CH_2CHX)_n-CH_2\dot{C}HX$$

Вновь образующиеся радикалы по своим свойствам не отличаются от радикалов-предшественников, следовательно, в каждом акте присоединения происходит регенерация радикала, т. е. радикальная полимеризация является типично цепным процессом, в котором звено кинетической цепи совпадает с элементарной стадией роста материальной полимерной цепи. При этом длина кинетической цепи (число актов присоединения) и длина материальной цепи (длина макромолекулы), как будет показано ниже, могут и не совпадать.

§ 1. Инициирование радикальной полимеризации

Необходимые для начала полимеризации инициирующие свободные радикалы получают следующим образом:

— введением в мономер веществ, способных распадаться с образованием свободных радикалов (вещественное инициирование);

— генерацией свободных радикалов нагреванием мономера (термическое инициирование);

— облучением мономера ультрафиолетовым светом (фотохимическое инициирование);

— воздействием на мономер ионизирующих излучений — гамма- и рентгеновских лучей, ускоренных электронов (радиационное инициирование).

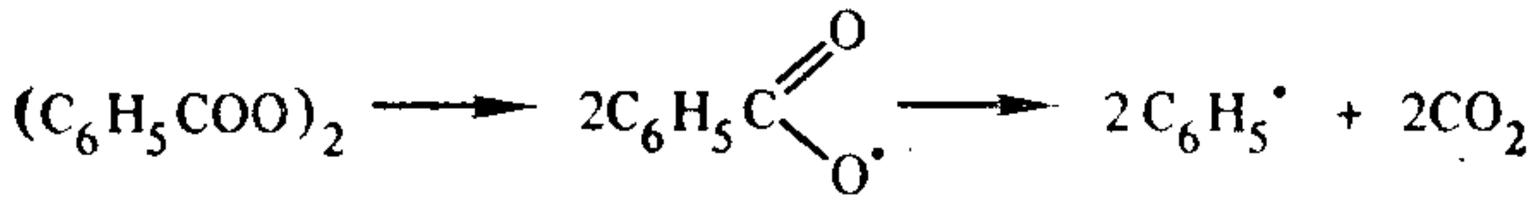
Инициаторы свободно-радикальной полимеризации — вещества, распадающиеся при умеренных температурах с образованием свободных радикалов (табл. III-2).

В химии и технологии полимеров, синтезируемых радикальной полимеризацией, наиболее часто используют гидроперекись третичного бутила $(CH_3)_3COOH$, гидроперекись кумола $C_6H_5-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-OOH$, перекись бензоила $(C_6H_5-COO)_2$, динитрил азоизомасляной кислоты (азо-диизобутиронитрил), перекись водорода, циклогексилпероксидикарбонат $(C_6H_{11}O\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-)_2$, персульфаты калия и аммония и некоторые другие.

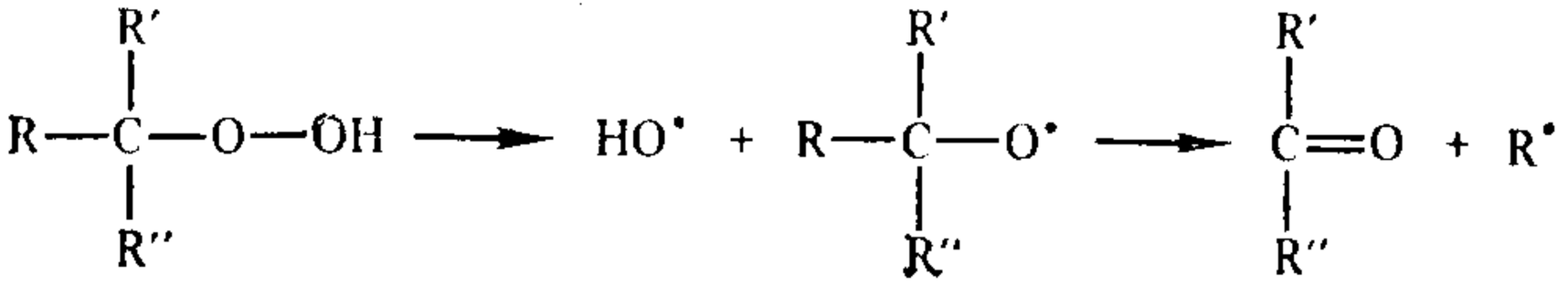
Таблица III-2. Основные группы инициаторов радикальной полимеризации

Название	Схема распада	Температурный интервал, °С
Распад по связи О—О		
Гидроперекиси	$ROOH \rightarrow RO\cdot + \dot{O}H$	80—140
Перекиси	$ROOR \rightarrow 2RO\cdot$	100—170
Диацилперекиси	$RCO(=O)-OCR(=O) \longrightarrow 2RC(=O)-O^{\cdot}$	50—100
Пероксидкарбонаты	$ROC(=O)-O-OCOR \longrightarrow 2RO^{\cdot} + 2CO_2$	10—80
Персульфаты	$M_2S_2O_8 \rightarrow 2SO_4^{\cdot-}$ (M — щелочной металл, NH_4)	50—70
Пероксид водорода	$H_2O_2 \rightarrow 2HO\cdot$	40—80
Распад по связи C—N		
Динитрил азодиизомасляной кислоты	$NC-C(CH_3)_2-N=N-C(CH_3)_2-CN \longrightarrow 2NC-C^{\cdot}(CH_3)_2 + N_2$	50—80
Распад по связи N—N		
Диазоаминосоединения	$C_6H_5NHN=NR \rightarrow C_6H_5\dot{N}H + \dot{R} + N_2$	50—120
Распад по связи C—Cl		
Карбонилы металлов + галогенуглеводороды	$M(CO)_n + X_3C-R \rightarrow M^+ + X^- + \dot{C}(X)_2R$ (X — галоген, чаще Cl, M—Ni, Fe и т. д.)	25—100
Распад по связи C—C		
Гексахлорэтан	$Cl_3C-Cl_3 \rightarrow 2Cl_3C\cdot$	100
Гексафенилэтан	$Ph_3C-CPh_3 \rightarrow 2PhC\cdot$	0—100

Перекись бензоила в условиях реакции полимеризации распадается по уравнению

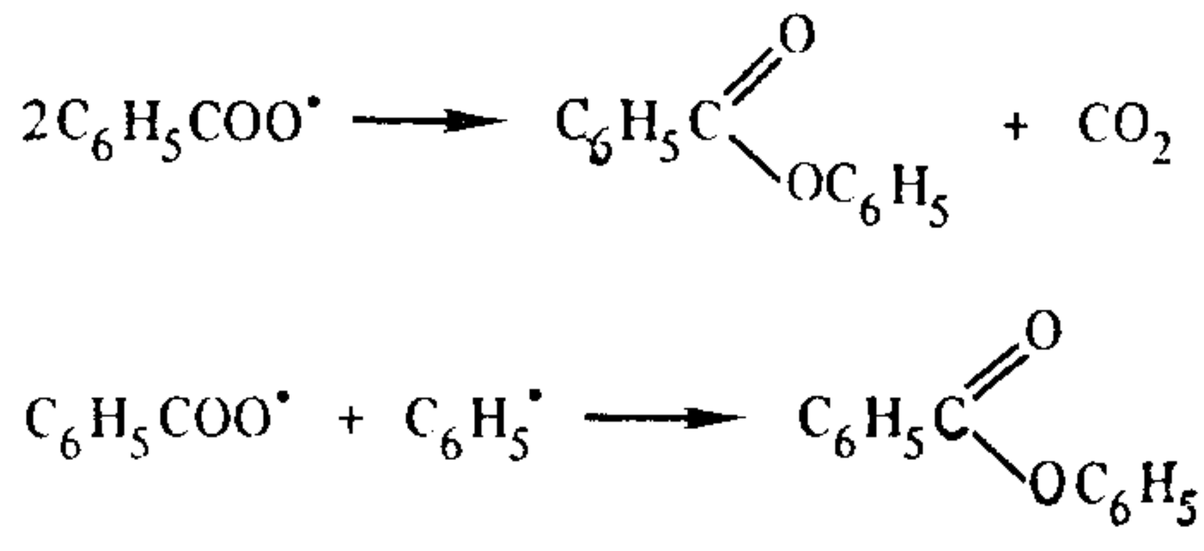


причем инициировать полимеризацию могут оба радикала — бензоатный и фенильный. Третичные гидроперекиси (гидроперекись *трет*-бутила и гидроперекись кумола) распадаются с образованием органического радикала и кетона:



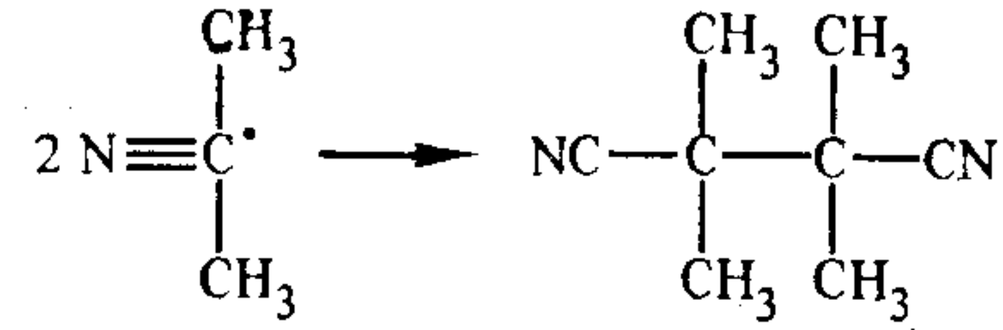
и оба радикала — HO• и R• — могут вызывать полимеризацию.

Обычно часть образовавшихся при распаде инициатора свободных радикалов расходуется в побочных реакциях, не связанных с полимеризацией. Так, в случае перекиси бензоила первичные свободные радикалы могут рекомбинировать по схемам

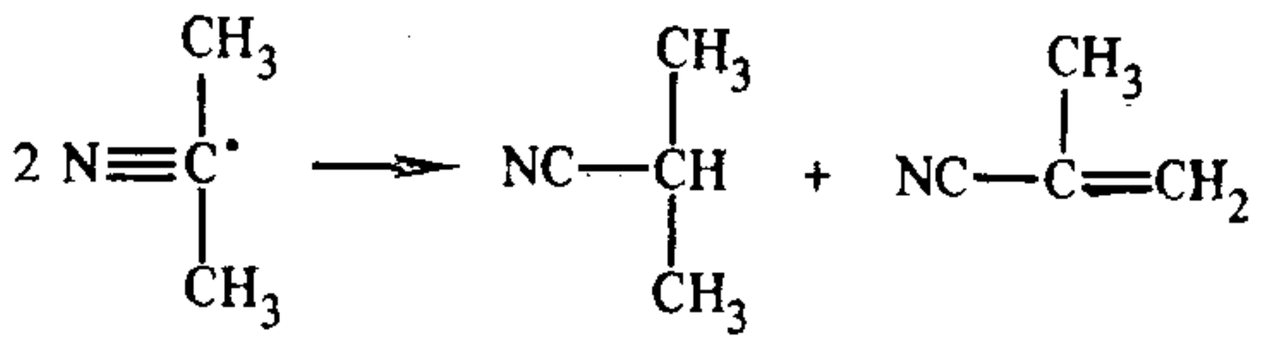


образуя неактивные продукты.

Радикальные продукты распада динитрила азоизомасляной кислоты могут или рекомбинировать:

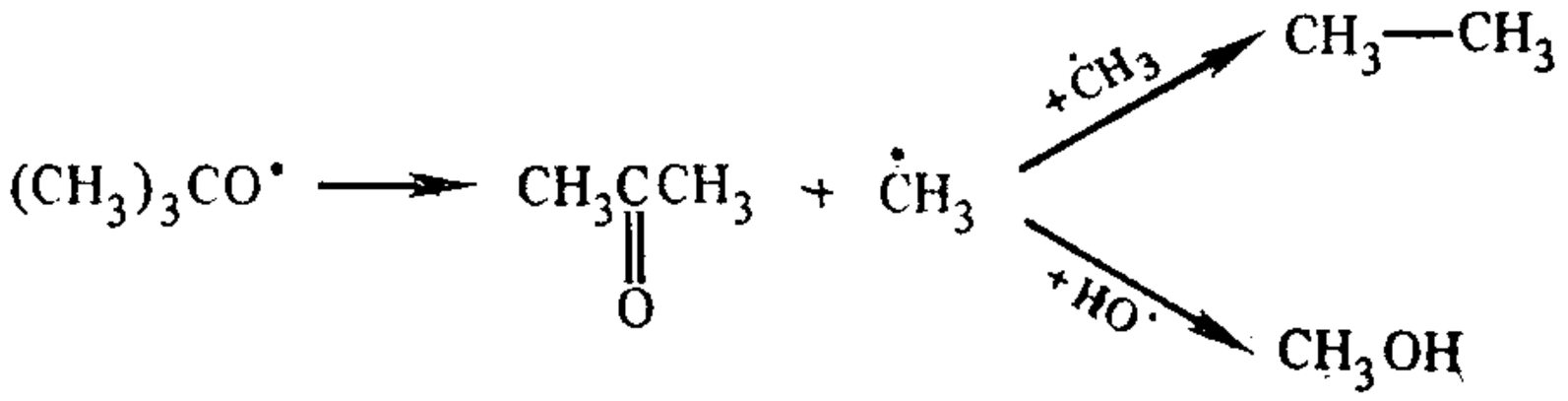


или диспропорционировать:



трет-Бутоксирадикалы, генерируемые при распаде перекиси или гидроперекиси *трет*-бутила, в результате внутримолекулярного

распада выделяют метильные радикалы, способные димеризоваться или реагировать с гидроксильными радикалами:



Для учета доли свободных радикалов, участвующих в инициировании полимеризации, ввели понятие эффективности инициирования f, значение которой для разных инициаторов находится в пределах от 0,40 до 0,99. Так, в процессе полимеризации стирола в массе при 73° для перекиси бензоила $f=0{,}99$, для перекиси лауроила $f=0{,}55$, а для динитрила азодиизомасляной кислоты $f=0{,}60$. Принято, что эффективность инициирования остается постоянной в течение всего процесса полимеризации.

Скорость реакции распада инициатора можно представить уравнением

$$w_{\text{расп}} = k_{\text{расп}}[\text{In}], \qquad \text{(III-1)}$$

где k — константа; [In] — концентрация инициатора. Уравнение (III-1) справедливо и для случаев ступенчатого распада инициатора. Если образующиеся на каждой ступени свободные радикалы способны вызывать полимеризацию мономера, то независимо от того, какой радикал дает начало роста цепи, скорость инициирования можно представить следующим уравнением:

$$w_{\text{и}} = 2w_{\text{расп}} = 2k_{\text{расп}}[\text{In}]. \qquad \text{(III-2)}$$

Множитель 2 в уравнении (III-2) указывает на образование при распаде одной молекулы инициатора двух свободных радикалов, способных начать рост цепи. Если один из радикалов не способен к взаимодействию с молекулой мономера с продолжением цепи, то множитель 2 в уравнении (III-2) опускают.

С учетом эффективности инициирования уравнение (III-2) можно переписать:

$$w_{\text{и}} = 2k_{\text{расп}}f\,[\text{In}] \qquad \text{(III-3)}$$

или после замены $2k_{\text{расп}}f = k_{\text{и}}$

$$w_{\text{и}} = k_{\text{и}}[\text{In}]. \qquad \text{(III-4)}$$

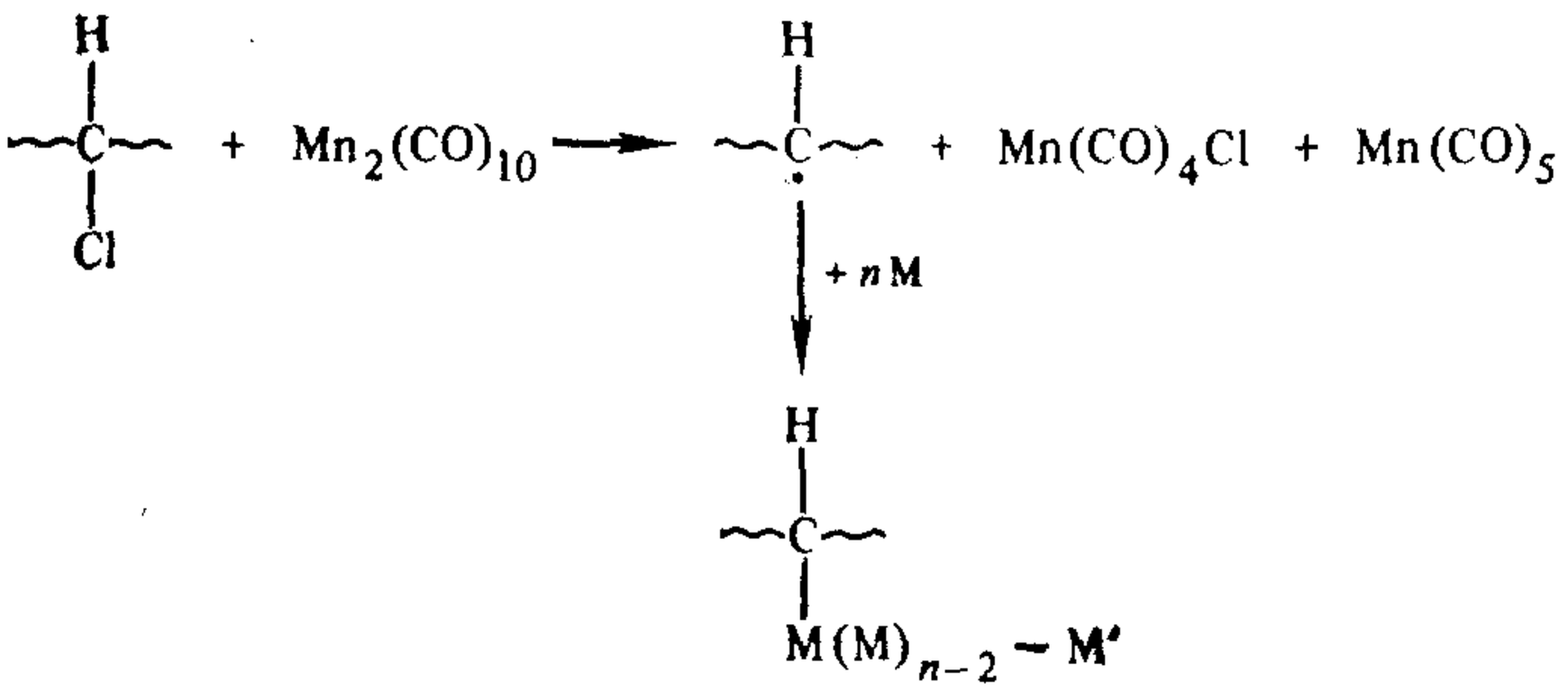
Для большинства инициаторов энергия активации термораспада составляет 125—146 кДж/моль (табл. III-3).

Применение в качестве инициаторов систем карбонил переходного металла — галогенуглеводород позволяет получать макромолекулы с галогенсодержащими концевыми группами, а при использовании в качестве галогенсодержащего компонента соответ-

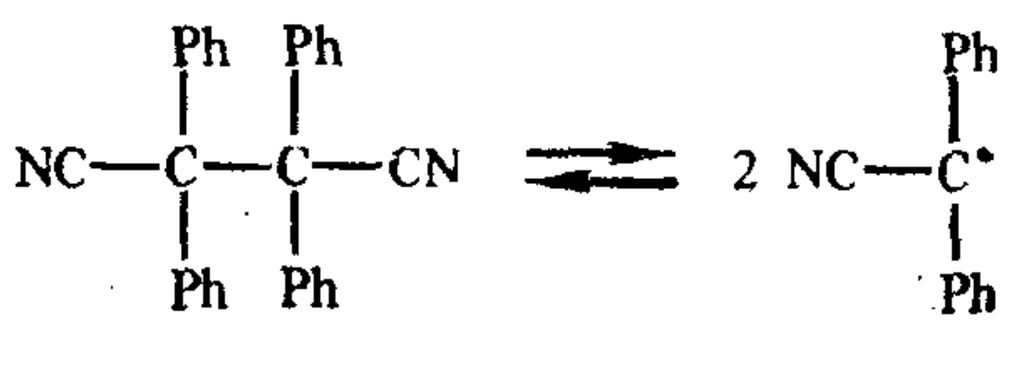
Таблица III.3. Константы скорости и энергия активации термического распада некоторых инициаторов

Инициатор	T, °С	$k_и \cdot 10^5$, $с^{-1}$	$E_а$, кДж/моль
2,2′-Азо-*бис*-изобутиронитрил (динитрил азодиизомасляной кислоты)	60	0,85	112
Перекись ацетила	80	8,7	123
Перекись бензоила	85	4,7	113
Перекись кумола	115	1,6	170
Гидроперекись кумола	150	—	125
Гидроперекись *трет*-бутила	160	0,40	130
Перекись *трет*-бутила	130	3,0	150

ствующего полимера (например, поливинилхлорида) синтезировать сополимеры:



Инициировать полимеризацию ненасыщенных соединений можно и введением в них веществ, существующих в виде стабильных радикалов, например динитрила тетрафенилянтарной кислоты, представляющего собой равновесную смесь:



Процесс полимеризации при использовании этого соединения начинается сразу со стадии роста цепи, т. е. отсутствует стадия инициирования. Однако вследствие малой активности стабильных радикалов для инициирования процессов полимеризации виниловых мономеров их используют редко, а применяют в основном для исследовательских целей.

При термическом инициировании источником свободных радикалов являются молекулы самих мономеров, например молекулы

стирола, метилметакрилата и этилена. Практически термическое самоинициирование используют только при получении полистирола, но и для этого мономера механизм процесса до конца не ясен. Инициируют процесс монорадикалы, хотя первичным является разрушение π-связи молекулы мономера с образованием бирадикала:

$$2C_6H_5CH=CH_2 \rightarrow C_6H_5\dot{C}HCH_2CH_2\dot{C}HC_6H_5$$

Как полагают, бирадикалы в результате быстрого взаимодействия с молекулами мономера превращаются в монорадикалы, продолжающие рост цепи:

$$C_6H_5\dot{C}HCH_2CH_2\dot{C}HC_6H_5 + CH_2=CHC_6H_5 \rightarrow CH_3\dot{C}HC_6H_5 +$$
$$+ C_6H_5\dot{C}HCH_2CH=CHC_6H_5$$

Термическая полимеризация в чистом виде встречается довольно редко, так как в мономерах всегда присутствуют небольшие количества различных примесей, которые могут реагировать с мономером с образованием соединений, распадающихся с генерированием свободных радикалов. Чаще такой примесью оказывается кислород воздуха, взаимодействующий с виниловым мономером с образованием пероксидов

$$CH_2=CHX + O_2 \longrightarrow \begin{matrix} CH_2 & - & CHX \\ | & & | \\ O & - & O \end{matrix}$$

которые, распадаясь на радикалы, инициируют полимеризацию.

Фотохимическое инициирование полимеризации происходит вследствие поглощения молекулой мономера кванта света (обычно ультрафиолетового диапазона) и перехода молекулы в возбужденное состояние:

$$M \xrightarrow{h\nu} M^*$$

Возбужденные молекулы мономера в результате гомолитического распада образуют радикалы

$$M^* \rightarrow R\cdot + \dot{R}'$$

способные инициировать полимеризацию. Природа этих радикалов до конца не выяснена; однако в случае фотохимического инициирования полимеризации стирола предполагают два возможных пути их генерации:

$$CH_2=CHC_6H_5 \begin{cases} \rightarrow C_6H_5\cdot + CH_2=\dot{C}H \\ \rightarrow C_6H_5CH=\dot{C}H + H\cdot \end{cases}$$

при этом образование бирадикалов представляется маловероятным.

Скорость фотоинициирования равна

$$w_и = 2f I_{погл}, \qquad \text{(III-5)}$$

где $2f$ — квантовый выход инициирования (число радикалов, образующихся на один поглощенный квант и инициирующих полимеризацию); $I_{погл}$ — количество квантов света (эйнштейн), поглощенного в единицу времени (секунда) в единице объема (литр).

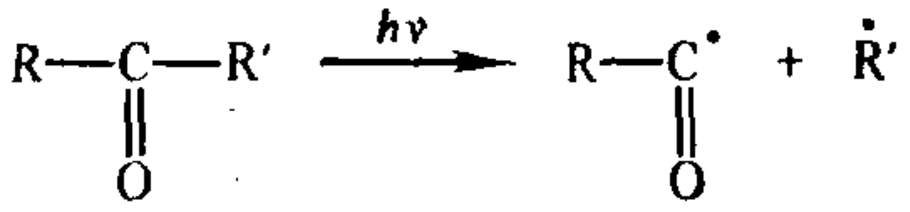
Интенсивность поглощенного УФ-света равна

$$I_{погл} = I_0 \varepsilon [M], \qquad \text{(III-6)}$$

где I_0 — интенсивность падающего света; ε — коэффициент экстинции: [M] — концентрация мономера. Подставляя уравнение (III-6) в (III-5), получим выражение для скорости фотоинициирования

$$w_и = 2f \varepsilon I_0 [M]. \qquad \text{(III-7)}$$

Энергия активации фотохимического инициирования равна нулю, поэтому суммарная энергия активации полимеризации в этом случае значительно ниже, чем при вещественном или термическом инициировании. Следовательно, полимеризацию с фотоинициированием можно проводить при низких температурах. Например, винилхлорид под действием УФ-света полимеризуется при —35°, т. е. при температуре, при которой не происходит ни термической полимеризации, ни полимеризации под действием инициаторов. В чистом виде фотохимическое инициирование в производстве полимеров применяют редко; наиболее часто УФ-облучение используют для облегчения распада инициаторов, что существенно расширяет круг последних. Так, при УФ-облучении кетоны распадаются на свободные радикалы по схеме



В качестве фотохимических инициаторов можно использовать галогеналкилы и металлорганические соединения.

В тех случаях, когда под действием УФ-света молекулы мономера не переходят в возбужденное состояние, используют фотосенсибилизаторы — вещества, возбуждаемые квантами света и передающие энергию молекуле мономера, в результате последующего разложения которой и образуются инициирующие радикалы. Наиболее часто в качестве фотосенсибилизаторов при фотохимическом инициировании применяют бензофенон и различные красители (эозин, флуоресцеин и др.)

Ионизирующие излучения оказывают на мономеры более сложное действие, чем световое облучение: из-за более высокой энергии α-, β-, γ-излучения или рентгеновских лучей при их действии на мономер происходит его ионизация:

$$M + \text{излучение} \rightarrow M^+ + e$$

При диссоциации катиона может образоваться радикал

$$M^+ \rightarrow A^\cdot + B^+$$

точно так же, как и при присоединении выброшенного электрона к катиону:

$$B^+ + e \rightarrow B^\cdot$$

К генерации радикалов могут привести и следующие превращения:

$$M + e \rightarrow M^-;\ M^- \rightarrow C^\cdot + D^-;\ D^- \rightarrow D^\cdot + e$$

Установлено, что в процессе радиолиза олефинов образуются анионы, катионы и радикалы, а последующее протекание полимеризации по тому или иному механизму зависит от условий. Так как при обычной и повышенной температурах ионы, как правило, нестабильны и диссоциируют с образованием радикалов по приведенным выше схемам, чаще всего радиационное инициирование приводит к протеканию полимеризации по радикальному механизму. Радиолитическая радикальная полимеризация близка к фотохимической, ее также можно проводить с использованием инициаторов или других веществ, способных генерировать при облучении инициирующие свободные радикалы.

§ 2. Рост и обрыв цепи при радикальной полимеризации

Рост цепи является основной элементарной реакцией, в значительной мере определяющей общую скорость полимеризации, строение и размер образующейся макромолекулы. Рост цепи при радикальной полимеризации происходит путем присоединения молекул мономера к растущему радикалу:

$$RM^\cdot + M \rightarrow RMM^\cdot$$

$$RMM^\cdot + M \rightarrow RMMM^\cdot$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$R\,M(M)_{n-1} - M^\cdot + M \rightarrow R\,(M)_nM^\cdot$$

Скорость роста цепи w_p равна скорости исчезновения мономера:

$$-\frac{dM}{dt} = w_p = k_p[R^\cdot]\ [M]. \qquad \text{(III-8)}$$

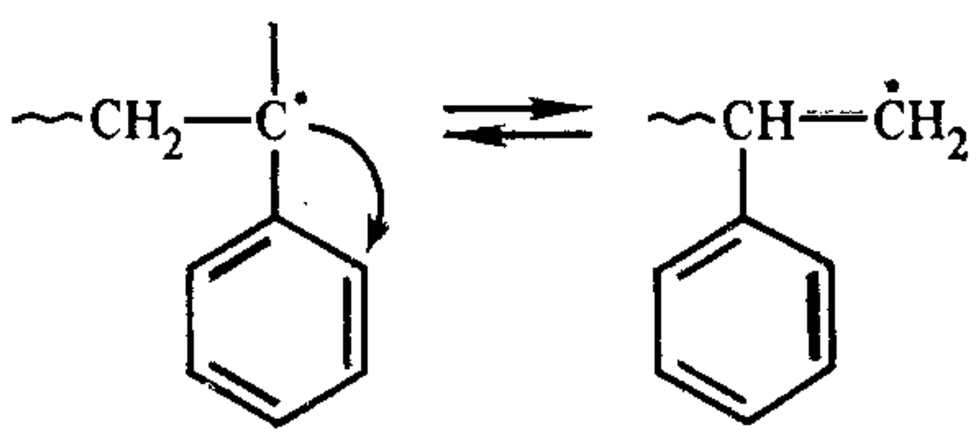
В результате роста цепи π-связь мономера превращается в две σ-связи СПЗ полимера. Эта реакция сопровождается выделением теплоты за счет разности энергий двойной связи (605,3 кДж/моль) и двух простых связей (2·349,5 кДж/моль). Для полимеризации мономеров с двойными углерод-углеродными связями эта разность составляет 93,6 кДж/моль.

Для большинства виниловых и диеновых мономеров энергия активации реакции роста находится в пределах 28—40 кДж/моль.

Константы скорости роста k_p после присоединения к инициирующему радикалу первых трех—пяти мономерных звеньев принимают постоянные значения, которые для большинства виниловых и диеновых мономеров лежат в пределах 10^2—10^4 л/(моль·с).

Активность мономера в процессе радикальной полимеризации зависит от его строения: природы и числа заместителей, наличия сопряжения связей, полярности. Так как неспаренный электрон в растущем радикале находится во фрагменте, образованном присоединенной молекулой мономера, реакционная способность как мономера, так и образованного из него радикала взаимосвязана.

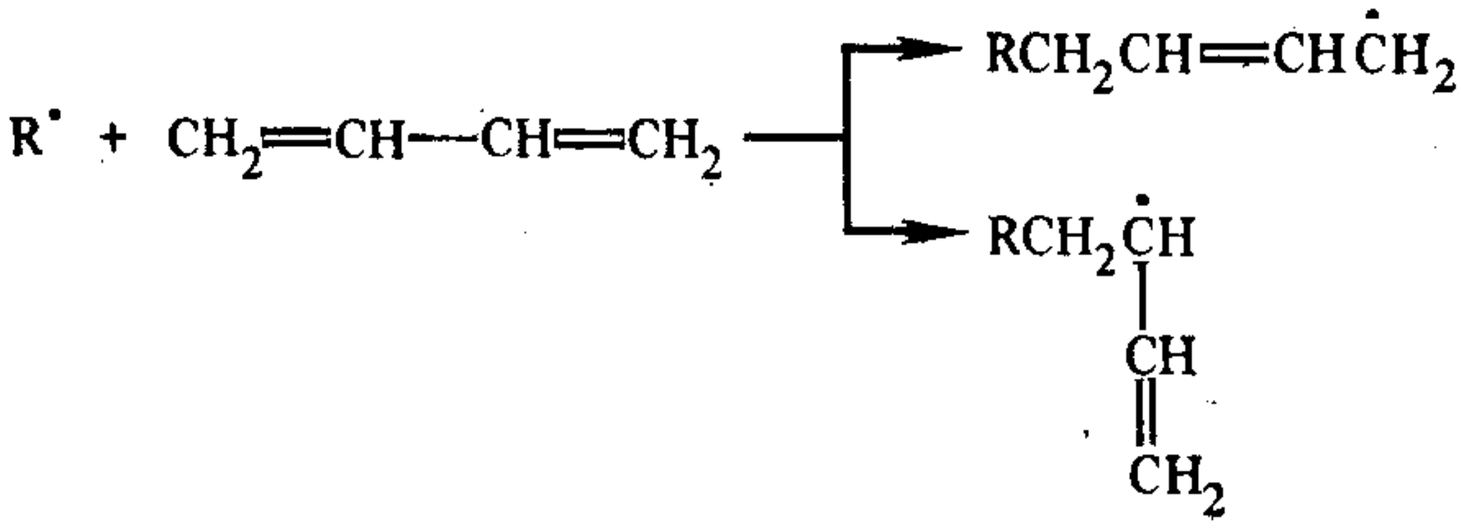
Для диенов (бутадиен, изопрен, хлоропрен), стирола и его производных, виниловых мономеров с полярными заместителями соблюдается правило: из малоактивного мономера образуются более реакционноспособные радикалы и, наоборот, реакционноспособные мономеры образуют менее активные свободные радикалы. Так, при радикальной полимеризации стирола в результате сопряжения неспаренного электрона с π-электронами ароматического цикла электронная плотность у атома углерода группы CH уменьшается и радикал *I* является менее активным, чем радикал *II*, у которого такого сопряжения нет:



I II

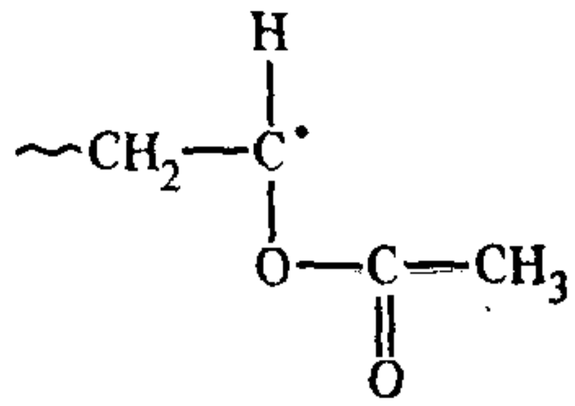
Поэтому при полимеризации активного мономера стирола энергетически более выгодно образование менее активного радикала *I*, а формирование цепи, вследствие этого, идет преимущественно по типу «голова к хвосту».

В тех случаях, когда разность энергии двух радикалов, которые могут образоваться в результате присоединения молекулы мономера к радикалу, мала, молекулы мономера будут входить в состав цепи в различных структурных формах. Так, при присоединении инициирующего радикала к молекуле бутадиена образуются два типа радикалов



которые энергетически различаются мало. Поэтому образующийся при радикальной полимеризации бутадиена полимер содержит в составе цепных молекул как 1,4-, так и 1,2-звенья, правда, с преобладанием первых (до 80%).

В ходе полимеризации малоактивного мономера винилацетата образуется радикал, в котором эффект сопряжения неспаренного электрона с другими связями близок к нулю



вследствие чего винилацетатный радикал очень активен.

Указанное правило об обратной зависимости активности мономера и образованного им свободного радикала не является строгим. При оценке активности радикала или макрорадикала важное значение имеет природа субстрата, с которым реагирует радикал. Ниже приведены отношения констант скоростей взаимодействия стирольных $\sim CH_2\dot{C}HC_6H_5$ и полиакрилонитрильных $\sim CH_2\dot{C}HCN$ макрорадикалов с различными реагентами (субстратами), включая и соответствующие мономеры:

Субстрат	$FeCl_3$	Акрилонитрил	Винилхлорид	Стирол	$(C_2H_5)_3N$
k_p (ПС)/k_p (ПАН) . .	100	2	0,05	0,002	0,0002

Как видно, при реакции с $FeCl_3$ полистирольный радикал в 100 раз более активен, чем полиакрилонитрильный, хотя при реакции с триэтиламином последний в 5000 раз реакционноспособнее полистирольного макрорадикала. Следовательно, оценка сравнительной активности радикалов должна проводиться по отношению к одному и тому же реагенту (мономеру в случае радикальной полимеризации, как это сделано выше в случае стирольных и винилацетатных радикалов).

На реакционную способность мономеров и радикалов существенное влияние могут оказывать реакционная среда (растворитель) и добавки веществ, способных к комплексообразованию с мономерами или радикалами.

Различают следующие типы взаимодействий при комплексно-радикальной полимеризации:

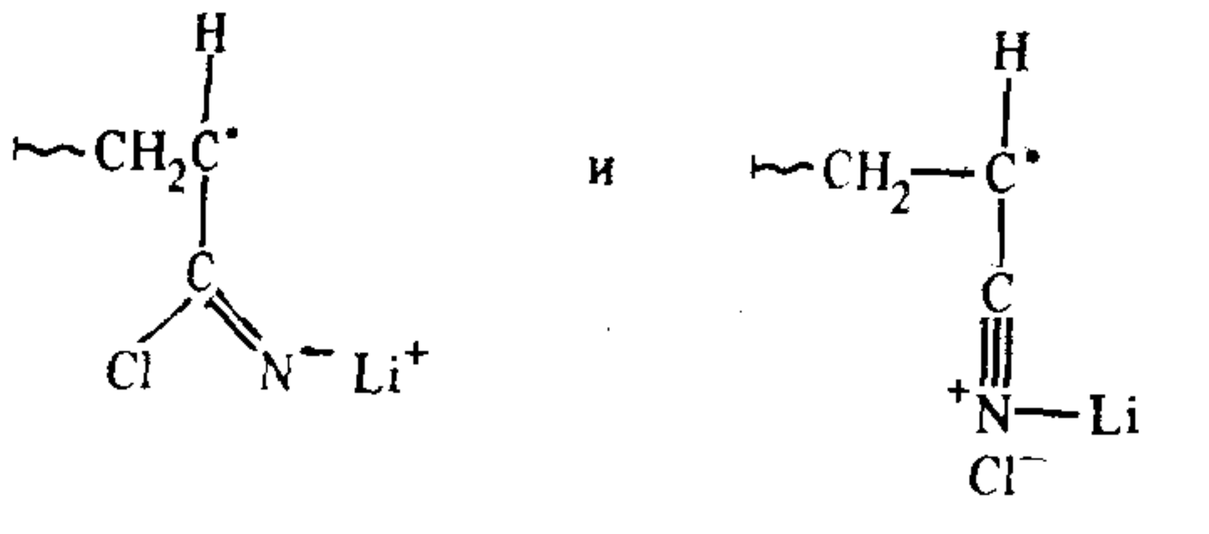
— образование донорно-акцепторных комплексов (π-комплексов) мономеров и (или) радикалов роста при непосредственном участии π-электронов или неспаренного p-электрона;

— образование комплексов с участием функциональных групп заместителей в мономере или радикале за счет водородных связей;

— образование комплексов функциональных групп заместителей, содержащих неподеленные электронные пары, с соединениями металлов, обладающих вакантными электронными орбиталями.

Примером первого типа взаимодействия является образование комплексов таких мономеров, как метилметакрилат и винилацетат с ароматическими растворителями. На полимеризацию непредельных органических кислот, амидов, аминов и спиртов в воде и водноорганических средах существенное влияние оказывает образование водородной связи, которая, как правило, повышает константы скорости роста цепей. Комплексообразование солей некоторых металлов с мономерами и радикалами роста также приводит к существенному возрастанию константы скорости роста.

Так, при полимеризации акрилонитрила в среде N,N-диметилформамида без добавок $k_p = 1{,}96 \cdot 10^3$ л/(моль·с), а в присутствии 0,294 моль/л LiCl (при концентрации мономера 2,53 моль/л) значение k_p повышается до $3{,}68 \cdot 10^3$ л/(моль·с). Как полагают, LiCl образует с акрилонитрильными макрорадикалами следующие два типа комплексов:



Активирующее действие солей металлов на полимеризацию виниловых мономеров не обязательно связано с диссоциацией солей на ионы. Так, заранее приготовленный комплекс акрилонитрила с $ZnCl_2$ состава $(АН)_2 \cdot ZnCl_2$ подвергается радикальной полимеризации со скоростью, в 300 раз большей скорости полимеризации чистого акрилонитрила.

Реакционная способность радикалов и возможности ее оценки являются одним из важных моментов в радикальной полимеризации. Существует несколько подходов для анализа активности радикалов. Алфрей и Прайс предположили, что каждый участник — мономер или радикал — характеризуется двумя параметрами: общей активностью и полярностью. В случае радикалов и мономеров первый параметр представляется величинами P и Q соответственно, а второй — параметром e, одинаковым для исходного мономера и радикала на его основе. Константы скорости реакции радикала X• с мономерами X и Y в схеме Алфрея — Прайса описывают уравнениями:

$$k_{XX} = P_X Q_X \exp\left(-e_X^2\right) \text{ и } k_{XY} = P_X Q_Y \exp\left(-e_X e_Y\right). \qquad \text{(III-9)}$$

Аналогичные уравнения могут быть записаны и для констант скорости реакции радикала Y• с мономерами Y и X.

Обычно параметры Q и e для мономеров находят из опытов по сополимеризации, используя данные для стандартного мономера — стирола, для которого произвольно выбрано $Q=1{,}00$ и $e=-0{,}80$. При сополимеризации мономеров X и Y их относительную активность выражают как

$$r_X = \frac{k_{XX}}{k_{XY}} \quad \text{и} \quad r_Y = \frac{k_{YY}}{k_{YX}}, \qquad \text{(III-10)}$$

где k_{XX} и k_{YY} — константы скорости взаимодействия соответствующего радикала со «своим» мономером, а k_{YX} и k_{YX} — с «чужим».

Из (III-9) и (III-10) следует:

$$r_X = \frac{Q_X}{Q_Y} \exp\left[-e_X(e_X - e_Y)\right],$$

$$r_Y = \frac{Q_Y}{Q_X} \exp\left[-e_Y(e_Y - e_X)\right]. \qquad \text{(III-11)}$$

Параметры Q и e (табл. III-4) позволяют оценивать общую активность мономеров в радикальной полимеризации (параметр Q) и полярность (параметр e).

При оценке реакционной способности радикалов, предложенной Бэмфордом, использованы экспериментально определяемые параметры общей реакционной способности и полярности. В качестве стандартной взята реакция радикала с толуолом:

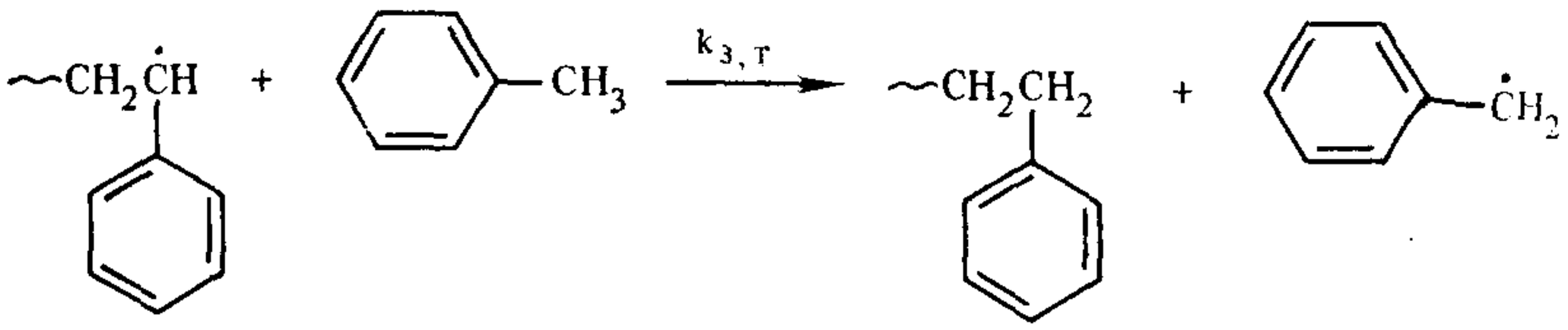


Таблица III-4. Параметры Q и e некоторых мономеров

Мономер	Q	e
Винилацетат	0,026	—0,22
Винилхлорид	0,044	0,20
Метилакрилат	0,42	0,60
Метилметакрилат	0,74	0,40
Акрилонитрил	0,60	1,20
Стирол *	1,00	—0,80
Акриловая кислота	1,15	0,77
Метакриловая кислота	2,34	0,65
Бутадиен	2,39	—1,05

* Стандартные величины.

Таблица III-5. Константы скорости роста цепи и реакции с толуолом для стандартных радикалов при 60°

Мономер, из которого получен радикал	$k_р$, л/(моль · с)	$k_{з,т}$, л/(моль · с)	Константа Гаммета σ
Стирол	174	0,0021	—0,01
Метилметакрилат	734	0,0125	0,28
Метакрилонитрил	201	0,020	0,49
Акрилонитрил	2458	0,785	0,66
Метилакрилат	2090	0,560	0,45
Винилацетат	3700	7,730	0,31

причем принято, что скорость этого превращения в большей степени определяется общей реакционной способностью радикала. За ее меру приняты десятичный логарифм константы скорости реакции $k_{з,т}$ и его зависимость от природы радикала R•, которую выражают индукционной константой заместителей — константой Гаммета σ. Константы Гаммета для различных органических групп можно найти в справочниках по органической химии или определить экспериментально.

В табл. III-5 приведены константы Гаммета σ и $k_{з,т}$ для шести наиболее важных мономеров. Для сравнения даны константы реакций роста цепи тех же мономеров, хорошо коррелирующие со значениями σ.

Константы скорости реакции радикала k с данным субстратом (в том числе и реакции роста цепи, когда субстрат — собственный мономер) связаны с $k_{з,т}$ соотношением

$$\log k = \log k_{з,т} + \alpha\sigma + \beta, \qquad \text{(III-12)}$$

в котором α и β — постоянные для данного субстрата, характеризующие его реакционную способность (константа β) и полярность (параметр α). Для определения относительной реакционной способности радикала роста уравнение (III-12) представляют в виде:

$$\log k - \beta = \log k_{з,т} + \alpha\sigma, \qquad \text{(III-12а)}$$

$$\log k - \log k_{з,т} = \sigma\alpha + \beta. \qquad \text{(III-12б)}$$

В соответствии с уравнением (III-12а) в системе координат $(\log k - \beta) - \alpha$ на оси ординат откладывают определенное экспериментально значение $k_{з,т}$ для изучаемого мономера, из полученной на оси ординат точки под углом, тангенс которого равен σ, проводят прямую линию. На рис. III-1 приведены несколько прямых для радикалов, образующихся из известных мономеров. Относительную реакционную способность данного радикала с любым субстратом (включая собственный мономер) определяют проведением вертикальной линии от любого выбранного значения (выбор

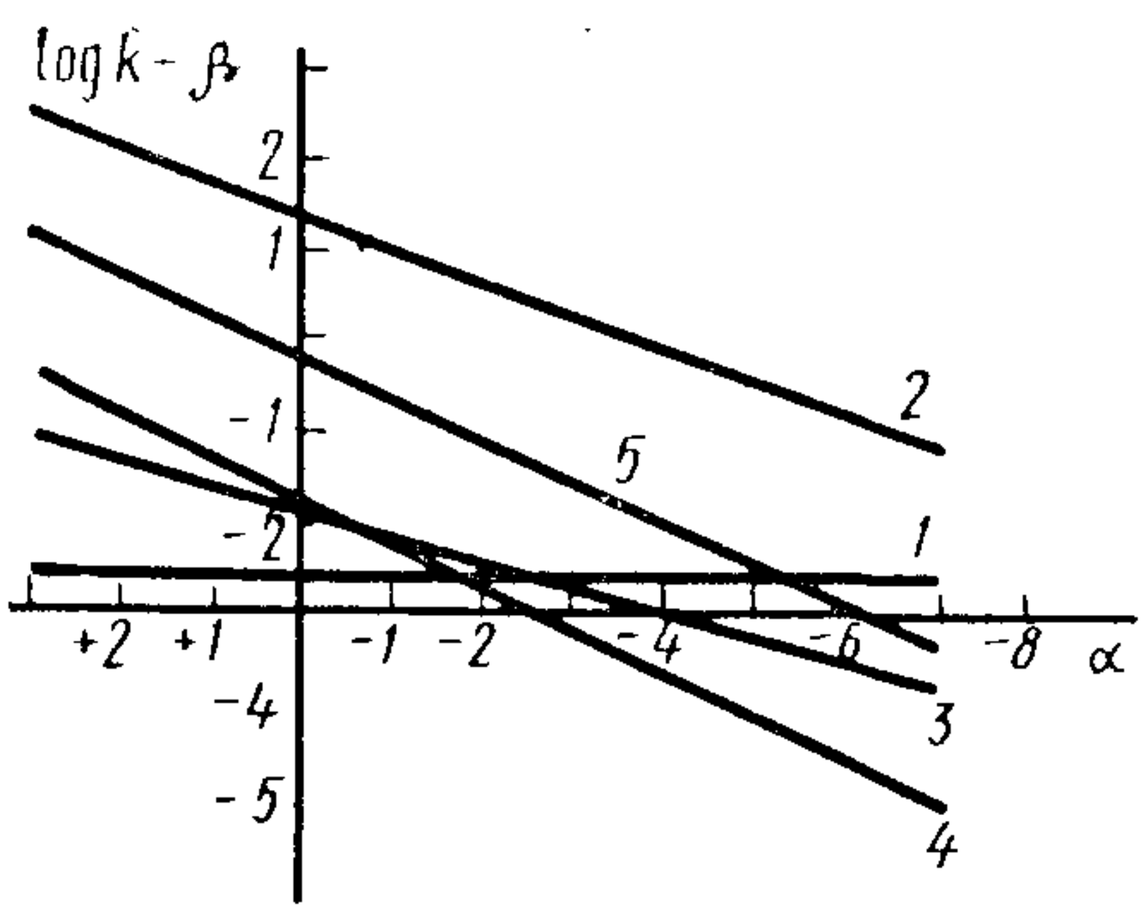


Рис. III-1. Зависимость относительной реакционной способности радикалов от полярности субстрата. Здесь и на рис. III-2:

1 — стирол; *2* — винилацетат; *3* — метилметакрилат; *4* — метакрилонитрил; *5* — метилакрилат

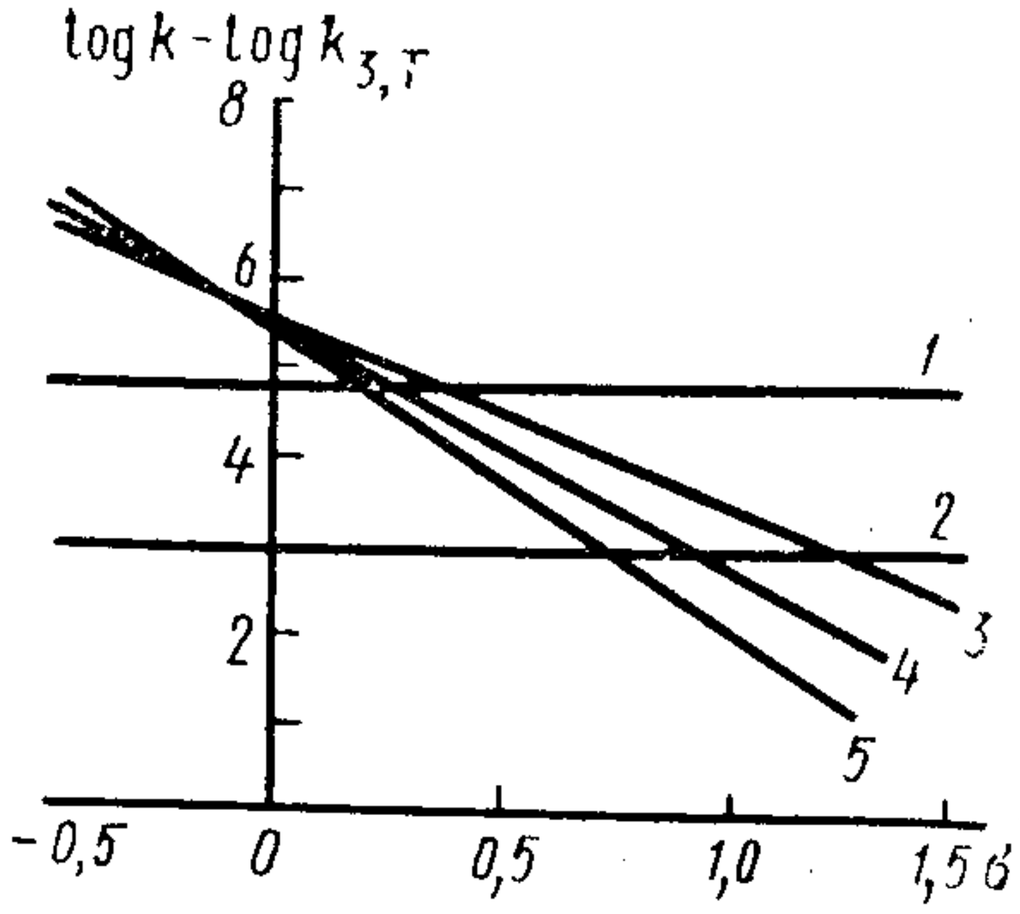


Рис. III-2. Относительная реакционная способность субстрата как функция полярности радикала

субстрата по величине α на оси абсцисс) до пересечения с наклонной линией (рис. III-1).

Значения α и β определяют путем построения графика зависимости ($\log k$—$\log k_{з,т}$) от σ (рис. III-2); для каждого субстрата получают прямую линию, тангенс угла наклона которой равен α, а отсекаемый на оси ординат отрезок соответствует β. Вертикальная линия, проведенная от выбранного значения σ, при пересечении с наклонными прямыми дает точки, ординаты которых соответствуют относительной реакционной способности ряда субстратов при их взаимодействии с данным радикалом (выбор радикала по величине σ на оси абсцисс). Ниже приведены константы α и β для некоторых мономеров и других веществ в их реакциях с радикалами:

Соединение	α	β
Бутадиен	0	5,03
Стирол	0	4,85
Винилацетат . . .	0	3,00
Метилметакрилат	—1,5	4,90
Винилхлорид . .	—1,5	3,65
Акриловая кислота	—3,0	5,52
Акрилонитрил . .	—3,0	5,30
н-Бутилмеркаптан	—4,8	6,05
Тетрахлорид углерода	—4,3	5,25
Триэтиламин . . .	+2,4	1,80

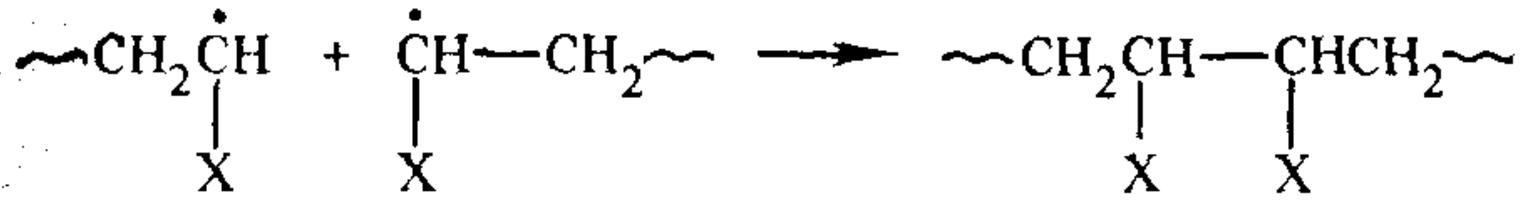
В литературе описаны и другие подходы, устанавливающие взаимосвязи между реакционной способностью радикалов в реакциях роста цепей и их полярностью. Однако наибольшее распространение получили схема Алфрея и Прайса и метод Бэмфорда.

Обрыв цепи при радикальной полимеризации может происходить различными путями:

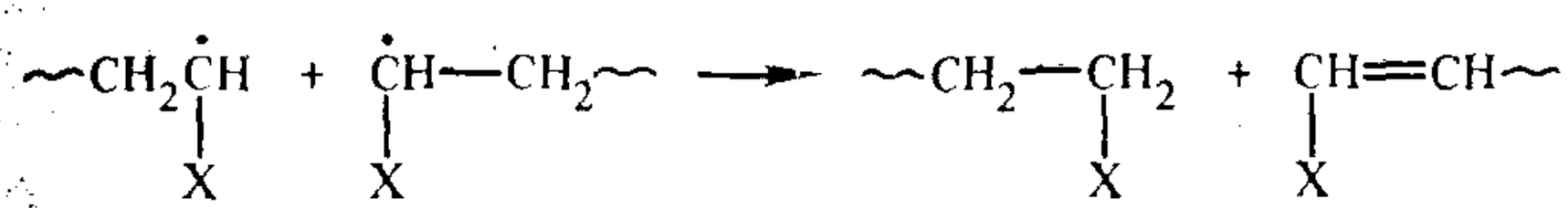
— взаимодействием между собой двух растущих макрорадикалов;

— реакциями макрорадикалов с уже образовавшимися макромолекулами, растворителем, инициатором, мономером, примесями или специально вводимыми веществами.

В большинстве случаев обрыв цепи при полимеризации в массе происходит в результате реакций рекомбинации или диспропорционирования:



(рекомбинация)



(диспропорционирование)

Скорость реакции обрыва цепи w_0 равна скорости исчезновения макрорадикалов (обозначим их $R^{\cdot}$):

$$-\frac{d[R^{\cdot}]}{dt} = w_0 = k_0[R^{\cdot}]^2. \qquad \text{(III-13)}$$

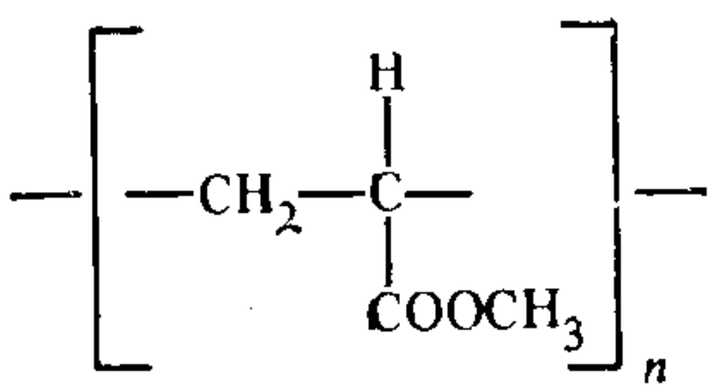
Прекращение роста цепи в результате взаимодействия двух макрорадикалов, скорость которого пропорциональна произведению их концентраций, называют квадратичным обрывом. Обычно энергия активации реакции обрыва составляет от 0 до 23 кДж/моль, а константы скорости обрыва имеют значения в пределах 10^6—10^8 л/(моль·с). Константы скорости обрыва на несколько порядков выше констант скоростей роста цепи [10^2—10^4 л/(моль·с)]. Однако, несмотря на это, рост цепей идет, что обусловлено низкой концентрацией радикальных частиц, диффузионными ограничениями для их сближения (особенно при осуществлении процесса в массе) и кинетическими факторами, которые будут рассмотрены ниже.

От характера обрыва — диспропорционирование или рекомбинация — зависит молекулярная масса образующегося полимера; в случае рекомбинации размер цепей будет в два раза больше. Например, при полимеризации стирола обрыв цепи происходит путем рекомбинации, метилметакрилата — преимущественно диспропорционированием, а в случае полимеризации винилацетата — по обоим направлениям с преобладанием диспропорционирования. Как правило, стерически затрудненные дизамещенные третичные радикалы не способны рекомбинировать и чаще диспропорционируют, а при переходе к вторичным и первичным радикалам доля диспропорционирования постепенно уменьшается.

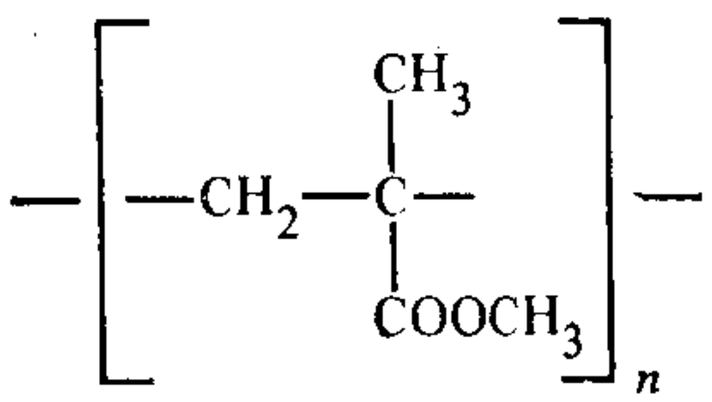
В связи с высокой химической активностью макрорадикалов вероятность их взаимодействия, приводящая к обрыву цепи, в основном лимитируется диффузией даже при проведении полимеризации в обычных подвижных растворителях. Для того чтобы активные концы двух макромолекул сблизились, необходимо взаимное перемещение их центров тяжести, т. е. осуществление поступательной диффузии. Однако в сблизившихся двух макрорадикалах активные концы могут быть разделены молекулами растворителя, мономера и инертными сегментами цепи. Для того чтобы радикальные концы сблизившихся макромолекул прореагировали, требуется ряд конформационных перестроек в результате вращения вокруг связей главной цепи, т. е. должна пройти сегментальная перегруппировка. Скорости поступательной диффузии и сегментальных перегруппировок (особенно второй процесс) зависят от химического строения и размеров цепи.

Перемещение жестких цепей обычно осуществляется как единое целое, в то время как перемещение центров тяжести гибких цепей может происходить по частям при движении отдельных сегментов или их групп. Было экспериментально установлено, что константа скорости бимолекулярного обрыва зависит от длины цепей только до степени полимеризации $\sim 10^3$ и при дальнейшем увеличении их длины не изменяется. Это дает основание считать, что лимитирующей стадией реакции обрыва является поступательная диффузия реагирующих макрорадикалов, определяемая размером активного сегмента цепи. Другими словами, определяющим диффузионным движением в обрыве цепи является миграция радикального сегмента, заторможенная диффузионной подвижностью цепи в целом.

Превалирующую роль сегментальной подвижности в реакции обрыва цепи при радикальной полимеризации легко проследить на примере полиметилакрилата и полиметилметакрилата:



(ПМА)

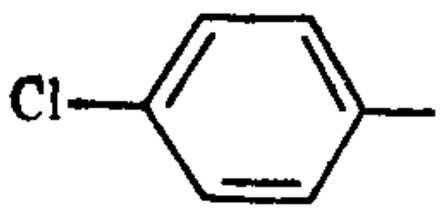
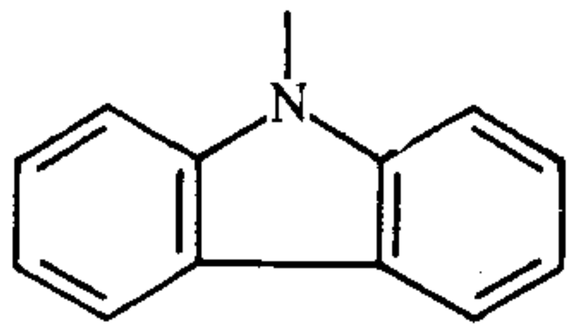


(ПММА)

Вследствие несколько более высокой жесткости цепей ПММА, обусловленной дополнительным препятствием вращению присоединенных к главной цепи α-метильных групп, константа скорости обрыва для ПММА примерно в 16 раз меньше, чем в случае ПМА [$1{,}6 \cdot 10^7$ и $2{,}6 \cdot 10^8$ л/(моль·с) при 30°] при различающихся всего лишь в два раза коэффициентах поступательной диффузии для одинаковой длины цепей.

Ниже приведены константы скорости обрыва цепи при образовании полимеров ряда $—[—CH_2—CHR—]_n—$, имеющих при мо-

декулярной массе $\sim 10^5$ коэффициенты поступательной диффузии в пределах $2 \cdot 10^7$—$3 \cdot 10^7$ см^2/с:

R	Cl	Br		
k_0 (30°), л/(моль×с)	$5 \cdot 10^8$	$2{,}5 \cdot 10^8$	$7{,}7 \cdot 10^7$	$2{,}5 \cdot 10^5$

Как видно, в случае образования наиболее жесткоцепного полимера — поли-N-винилкарбазола константа скорости обрыва цепи на три порядка меньше, чем при полимеризации винилхлорида. Таким образом, увеличение размера заместителей у основной цепи макромолекулы, вызывающее повышение ее жесткости и уменьшение сегментальной подвижности, приводит и к уменьшению константы скорости обрыва цепи.

При понижении температуры кинетическая жесткость приведенных выше цепей еще более возрастает и происходит дальнейшее уменьшение констант скоростей обрыва — до 10^5 для метилметакрилата и до 10^4 л/(моль·с) для поли-N-винилкарбазола при —50°.

§ 3. Кинетика радикальной полимеризации в массе

Классическая химическая кинетика рассматривает реакции в идеализированных условиях, не осложненных процессами тепло- и массопередачи, диффузии и др. При радикальной полимеризации в массе указанными процессами можно пренебречь лишь на начальной стадии реакции, когда вязкость реакционной массы увеличивается незначительно.

Из рассмотрения кинетической кривой (рис. III-3) видно, что сначала происходит более быстрое образование активных центров — инициирующих радикалов, дающих начало полимерным цепям. По мере увеличения числа радикалов в системе возрастает доля реакций их обрыва: в результате через какой-то промежуток времени число образующихся радикалов сравняется с числом исчезающих макрорадикалов и система переходит из нестационарного состояния (участок *I* на кинетической кривой *1*, рис. III-3) в стационарное (участок *II*),

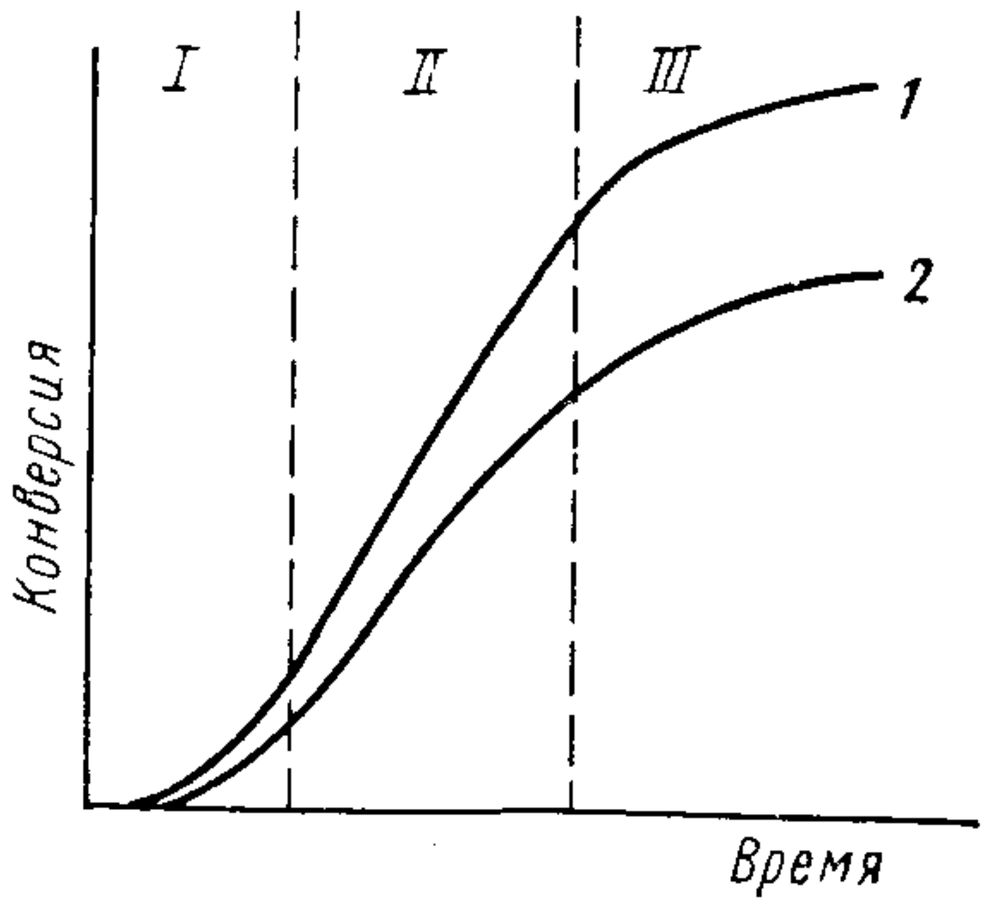


Рис. III-3. Кинетические кривые цепных реакций:
1 — с участком стационарности; *2* — без участка стационарности

характеризующееся постоянной концентрацией радикалов в системе ($d[R^\bullet]/dt=0$), а также постоянной скоростью реакции роста цепи. Участок *III* кинетической кривой цепной полимеризации — затухание реакции; оно может быть обусловлено несколькими причинами — основными являются исчерпание мономера и инициатора.

Кривая *2* (рис. III-3) также относится к цепному процессу, но на ней отсутствует область постоянной скорости. Однако ее отсутствие совсем не означает, что в этом случае не достигается стационарности по концентрации растущих радикалов. Может оказаться, что стационарность по растущим макрорадикалам существует в течение всего процесса, а наблюдаемая в эксперименте скорость изменяется вследствие изменения концентрации мономера: в этом можно убедиться, если для любого момента времени разделить скорость на концентрацию реагента, представив уравнение (III-8) в виде

$$\frac{w_p}{[M]} = k_p [R^\bullet].$$

Если концентрация макрорадикалов $R^\bullet$ постоянна для различных промежутков времени, то процесс является стационарным. Для полимеризующейся по радикальному механизму системы возможно и так называемое квазистационарное состояние. Представим, что в какой-то момент времени t_1 в системе сравнялись скорости реакций образования и гибели радикалов, т. е. установилось стационарное состояние. В момент времени t_2 скорость образования инициирующих радикалов уменьшилась, что привело к нарушению стационарности, т. е. уменьшилась концентрация растущих радикалов. Однако скорость гибели радикалов, пропорциональная их концентрации, также понизится [см. уравнение (III-13)] и в системе снова может быть достигнуто стационарное состояние, но при более низкой концентрации радикалов. Если переход из первого стационарного состояния во второе происходит достаточно плавно, то реакционная система будет постоянно «подстраиваться» под изменение концентрации активных центров и практически можно считать, что стационарное состояние все время сохраняется.

Установление стационарного состояния в системе означает, что

$$w_и = w_0$$

или с учетом уравнений (III-4) и (III-13)

$$k_и [In] = k_0 [R^\bullet]^2 \text{ и } [R^\bullet] = \frac{k_и^{0,5} [In]^{0,5}}{k_0^{0,5}}. \qquad \text{(III-14)}$$

Скорость полимеризации в стационарном состоянии равна скорости роста цепи $w = w_p = k_p [M] [R^\bullet]$ [уравнение (III-8)]; после

подстановки в (III-8) концентрации растущих радикалов из (III-14) получим

$$w = \frac{k_p k_и^{0,5}}{k_o^{0,5}} [M] [In]^{0,5}. \qquad (III\text{-}15)$$

В стационарном состоянии отношение $k_p k_и^{0,5}/k_o^{0,5}$ является величиной постоянной, равной константе скорости реакции полимеризации k. Поэтому уравнение (III-15) можно представить в более простом виде:

$$w = k [M] [In]^{0,5}, \qquad (III\text{-}16)$$

из которого, так же как и из (III-15), следует, что скорость радикальной полимеризации в массе пропорциональна концентрации мономера в первой степени и концентрации инициатора в степени 0,5.

С помощью данных, характеризующих процесс в стационарном состоянии, можно найти лишь константу $k_и$. Из приведенного ниже уравнения (III-24), эквивалентного (III-15) или (III-16) после определения общей скорости полимеризации $w = w_p$ и скорости инициирования, вычисляют отношение $k_p/k_o^{0,5}$. Однако на основании данных только по кинетике стационарной полимеризации определить индивидуальные константы k_p и k_o не удается, поэтому для их нахождения используют данные по кинетике полимеризации в нестационарном состоянии, необходимые для определения средней продолжительности жизни растущего радикала τ.

В случае стационарного течения полимеризации τ определяют по уравнению

$$\tau = \frac{[R^\bullet]}{w_и} = \frac{[R^\bullet]}{w_o} = \frac{[R^\bullet]}{k_o [R^\bullet]^2} = \frac{1}{k_o [R^\bullet]}.$$

Из уравнения (III-8) имеем $[R^\bullet] = \frac{w}{k_p [M]}$ и после подстановки его в последнее выражение получим

$$\tau = \frac{k_p [M]}{k_o w} \text{ или } \frac{k_p}{k_o} = \frac{\tau w}{[M]}.$$

Необходимое для вычисления отношения k_p/k_o значение средней продолжительности жизни радикала τ определяют в условиях нестационарной полимеризации (фотоинициированной), используя метод вращающегося сектора или метод пост-эффекта (описания их можно найти в литературе [3]). Обычно значения τ лежат в пределах 0,1—10 с. При известных отношениях $k_p/k_o^{0,5}$ и k_p/k_o можно вычислить значения индивидуальных констант k_p и k_o. Для некоторых мономеров эти значения приведены в табл. III-6 вместе с вычисленными по уравнению Аррениуса энергиями активации.

Таблица III-6. Кинетические параметры радикальной полимеризации некоторых мономеров

Мономер	$k_р \cdot 10^{-3}$, л/(моль · с) (60°)	$E_р$*, кДж/моль	$k_о \cdot 10^{-7}$, л/(моль · с) (60°)	$E_о$**, кДж/моль
Винилхлорид	12,30	15,5	2300	17,6
Винилацетат	2,30	26,3	2,9	13,4
Акрилонитрил	1,96	16,3	78,2	15,5
Метилметакрилат	0,70	19,7	2,5	5,0
Стирол	0,14	30,5	2,9	7,9
Бутадиен	0,10	38,9	—	—

* На 1 моль полимеризующегося мономера.
** На моль растущих радикалов.

Анализ уравнения (III-16) позволяет также оценить влияние некоторых параметров процесса радикальной полимеризации на ее скорость и размеры образующихся цепных молекул.

Скорость роста полимерной цепи $w_р$ представляет собой число молекул мономера, присоединившихся к растущим полимерным радикалам в единицу времени. Скорость обрыва цепи $w_о$ определяется числом макрорадикалов, прекращающих рост в результате обрыва в единицу времени. Следовательно, соотношение

$$\frac{w_р}{w_о} = \nu, \qquad \text{(III-17)}$$

называемое кинетической длиной цепи, показывает, сколько молекул мономера присоединяется к растущему радикалу до момента прекращения его существования.

С учетом (III-8) и (III-13) и после соответствующих преобразований уравнение (III-17) можно представить в виде

$$\nu = \frac{k_р [M] [R^\bullet]}{k_о [R^\bullet]^2} = \frac{k_р [M]}{k_о [R^\bullet]}, \qquad \text{(III-18)}$$

а после подстановки $[R^\bullet]$ из уравнения (III-14) получим

$$\nu = \frac{k_р [M]}{k_и^{0,5} k_о^{0,5} [In]^{0,5}}, \qquad \text{(III-19)}$$

Для исключения из уравнения (III-19) частных констант процесса полимеризации умножим числитель и знаменатель на $k_и^{0,5}$:

$$\nu = \frac{k_р k_и^{0,5} [M]}{k_и k_о^{0,5} [In]^{0,5}},$$

но так как $k_р k_и^{0,5}/k_о = k$, выражение для длины кинетической цепи примет более простой вид:

$$\nu = \frac{k\,[M]}{k_и\,[In]^{0,5}}\,. \qquad \text{(III-20)}$$

В выражении (III-20) [M] и [In] известны из условий эксперимента, а k и $k_и$ находят опытным путем. Из уравнения (III-20) следует, что длина кинетической цепи прямо пропорциональна концентрации мономера и обратно пропорциональна корню квадратному из концентрации инициатора.

Для установления взаимосвязи между длиной кинетической цепи и скоростью полимеризации умножим числитель и знаменатель уравнения (III-19) на $k_р\,[M]$:

$$\nu = \frac{k_р^2\,[M]^2}{k_о k_р\,(k_и/k_о)^{0,5}\,[M]\,[In]^{0,5}}\,.$$

С учетом выражения (III-16) последнее уравнение можно переписать в следующем виде:

$$\nu = \frac{k_р^2\,[M]^2}{k_о w}\,. \qquad \text{(III-21)}$$

Из (III-21) следует, что длина кинетической цепи обратно пропорциональна скорости полимеризации.

Длина кинетической цепи в отсутствие реакций передачи цепи (см. § 4 данной главы) непосредственно связана со средней степенью полимеризации образующихся макромолекул $\bar{x}$: в случае обрыва цепи диспропорционированием $\nu = \bar{x}$, а при рекомбинации $2\nu = \bar{x}$.

Тогда уравнения (III-20) и (III-21) для обрыва цепи диспропорционированием можно записать

$$\bar{x} = \frac{k\,[M]}{k_и\,[In]^{0,5}} \text{ или } \bar{x} = \frac{k_р^2\,[M]^2}{k_о w}\,, \qquad \text{(III-22)}$$

а для рекомбинации

$$\bar{x} = \frac{2k\,[M]}{k_и\,[In]^{0,5}} \text{ или } \bar{x} = \frac{2k_р^2\,[M]^2}{k_о w}\,. \qquad \text{(III-23)}$$

На начальной стации процесса радикальной полимеризации в массе глубина превращения мономера в полимер невелика и концентрацию мономера можно принять постоянной; тогда из уравнений (III-22) и (III-23) следует, что молекулярная масса образующегося полимера обратно пропорциональна корню квадратному из концентрации инициатора. Следовательно, изменением концентрации инициатора можно регулировать длину образующихся макромолекул.

Анализ кинетического уравнения радикальной полимеризации позволяет также оценить влияние температуры на общую скорость процесса и размер образующихся цепей. С повышением температуры скорости всех трех элементарных стадий полимеризации возрастают, но не в равной мере. В силу различий энергии активации каждой стадии —112—170 кДж/моль на стадии инициирования (см. табл. III-3), 28—40 на стадии роста и 0—23 кДж/моль на стадии обрыва (см. § 2 настоящей главы)— температурные коэффициенты реакций инициирования, роста и обрыва цепи различны: с повышением температуры скорость инициирования возрастает в большей степени, чем скорости роста и обрыва цепи.

Заменив в уравнении (III-15) $k_и^{0,5}[In]^{0,5}$ на $w_и^{0,5}$ [уравнение (III-4)], получим

$$w = \frac{k_р}{k_о^{0,5}}[M]\,w_и^{0,5}. \qquad (III\text{-}24)$$

Следовательно, увеличение скорости инициирования приводит к повышению общей скорости полимеризации. Вместе с тем рост скорости инициирования приводит также к повышению скоростей роста и обрыва цепей [см. уравнения (III-8) и (III-13)]: скорость обрыва цепи с повышением температуры возрастает в большей степени —$[R^{\bullet}]$ в уравнение скорости обрыва входит во второй степени. Но так как средняя степень полимеризации образующихся макромолекул равна

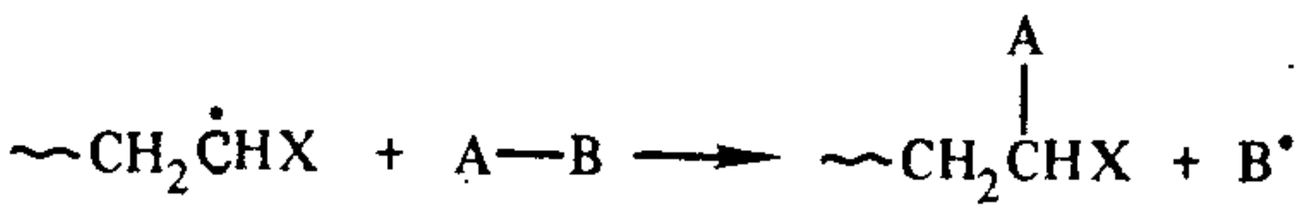
$$\bar{x} = a\nu = \frac{w_р}{w_о}\ (a = 1 \text{ или } 2), \qquad (III\text{-}25)$$

то очевидно, что с ростом температуры средний коэффициент полимеризации уменьшается.

В случае фотохимической и радиационной полимеризации скорость процесса в меньшей степени зависит от температуры, чем при инициировании процесса веществ енными инициаторами или нагреванием, а определяется в основном интенсивностью облучения.

§ 4. Реакции передачи цепи при радикальной полимеризации

Радикальная полимеризация обычно осложняется процессами передачи цепи, которые происходят в результате реакции растущих макрорадикалов с соединениями, содержащими способные к взаимодействию с радикалами связи. Молекула соединения A—B отдает макрорадикалу тот или иной атом и превращается в новый радикал. Последний инициирует возникновение новой полимерной цепи:



Если радикал B• достаточно активен, то общая скорость полимеризации не изменяется, кинетическая цепь сохраняется, а материальная распадается на несколько более коротких цепей, т. е. образуются макромолекулы более низкой молекулярной массы, нежели в отсутствие указанной реакции передачи цепи через вещество A—B.

Передача цепи может происходить через растворитель, мономер, инициатор, образовавшийся полимер, специально вводимое вещество или через примеси.

Передача цепи через растворитель происходит чаще всего путем отрыва макрорадикалом от молекулы растворителя атомов водорода или галогена, например:

$$\sim\sim R^{\bullet} + C_6H_5CH(CH_3)_2 \rightarrow \sim\sim RH + C_6H_5\dot{C}(CH_3)_2$$

$$\sim\sim R^{\bullet} + CBr_4 \rightarrow \sim\sim RBr + \dot{C}Br_3$$

Образовавшиеся радикалы $C_6H_5\dot{C}(CH_3)_2$ и $\dot{C}Br_3$ инициируют дальнейшую полимеризацию мономера.

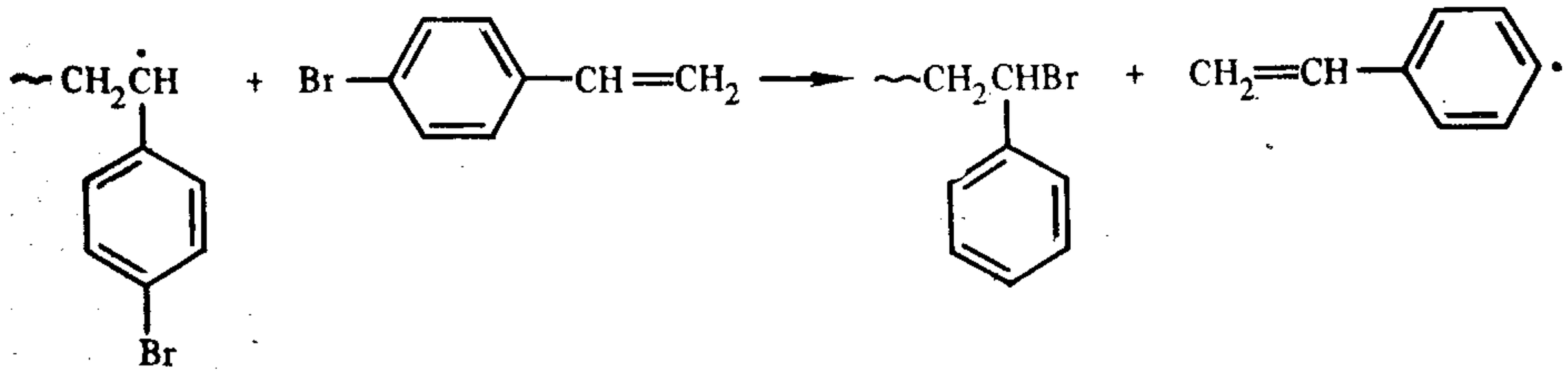
Скорость реакции передачи цепи через растворитель равна

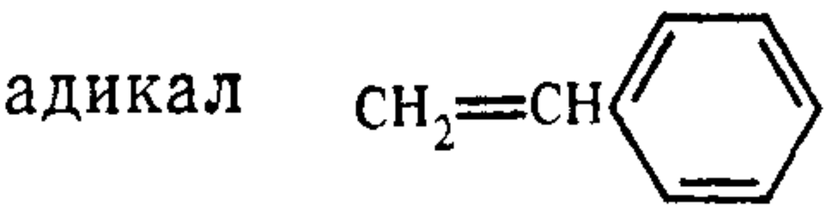
$$w_{пр} = k_{пр}[R^{\bullet}][P], \qquad \text{(III-26)}$$

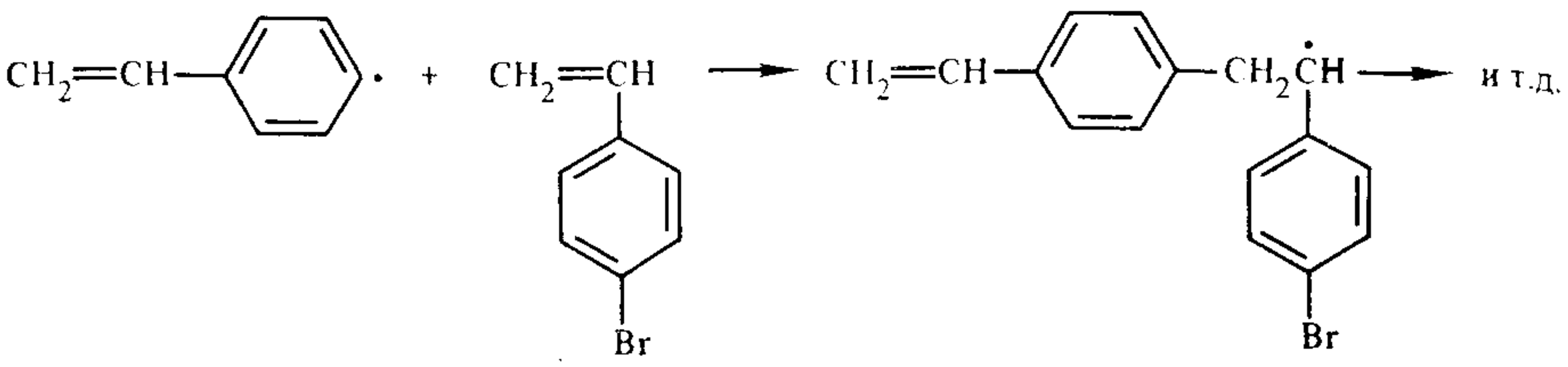
где $k_{пр}$ — константа скорости реакции передачи цепи через растворитель; [P] — концентрация растворителя, моль/л. Средняя степень полимеризации макромолекул, образующихся в результате передачи цепи через растворитель, будет равна

$$\bar{x}_{пр} = \frac{w_p}{w_{пр}} \quad \text{или} \quad \frac{1}{\bar{x}_{пр}} = \frac{w_{пр}}{w_p}. \qquad \text{(III-27)}$$

Передача цепи через мономер возможна, если молекулы последнего содержат подвижные атомы водорода, галогена или другие атомы, способные к взаимодействию с растущими макрорадикалами. Так, при полимеризации *n*-бромстирола такой связью является C—Br:



Образовавшийся радикал  инициирует полимеризацию оставшегося мономера:



Скорость реакции передачи цепи через мономер можно представить в виде уравнения

$$w_{\text{пм}} = k_{\text{пм}} [\text{R}^\bullet] [\text{M}], \qquad \text{(III-28)}$$

где $k_{\text{пм}}$ — константа скорости передачи цепи через мономер. Средняя степень полимеризации макромолекул, образующихся при передаче цепи через мономер, и обратная ей величина будет равна соответственно

$$\bar{x}_{\text{пм}} = \frac{w_{\text{р}}}{w_{\text{пм}}} \text{ или } \frac{1}{\bar{x}_{\text{пм}}} = \frac{w_{\text{пм}}}{w_{\text{р}}}. \qquad \text{(III-29)}$$

Передача цепи через инициатор происходит только в том случае, если молекулы последних содержат способные к взаимодействию с растущими радикалами активные связи (чаще те, которые при распаде и образуют инициирующие радикалы). Например, при использовании гидроперекиси *трет*-бутила передача цепи через инициатор по схеме

$$(\text{CH}_3)_3\text{COOH} + \sim\sim\sim\text{R}^\bullet \rightarrow \sim\sim\sim\text{RH} + (\text{CH}_3)_3\text{COO}^\bullet$$

происходит в значительной степени, в то время как через динитрил азодиизомасляной кислоты передача цепи не осуществляется. Скорость передачи цепи через инициатор может быть представлена уравнением

$$w_{\text{пи}} = k_{\text{пи}} [\text{R}^\bullet] [\text{In}], \qquad \text{(III-30)}$$

а степень полимеризации

$$\bar{x}_{\text{пи}} = \frac{w_{\text{р}}}{w_{\text{пи}}} \text{ или } \frac{1}{\bar{x}_{\text{пи}}} = \frac{w_{\text{пи}}}{w_{\text{р}}}. \qquad \text{(III-31)}$$

Передачу цепи через специально вводимые вещества (регуляторы, замедлители) используют чаще всего для регулирования молекулярной массы синтезируемых полимеров. Обозначив вводимое вещество буквой S, запишем уравнения для скорости реакции передачи цепи на регулятор S и степени полимеризации макромолекул:

$$w_{\text{пs}} = k_{\text{пs}} [\text{R}^\bullet] [\text{S}], \qquad \text{(III-32)}$$

$$\bar{x}_{\text{пs}} = \frac{w_{\text{р}}}{w_{\text{пs}}} \text{ или } \frac{1}{\bar{x}_{\text{пs}}} = \frac{w_{\text{пs}}}{w_{\text{р}}}, \qquad \text{(III-33)}$$

где $k_{\text{пs}}$ — константа скорости передачи цепи на регулятор.

Суммарную величину обратной степени полимеризации, равную сумме частных значений $1/x$, включая стадию обрыва цепи в результате взаимодействия двух макрорадикалов, получают, сложив уравнения (III-25), (III-27), (III-29), (III-31) и (III-33):

$$\frac{1}{\bar{x}} = \frac{w_o}{w_p} + \frac{1}{\bar{x}_{пр}} + \frac{1}{\bar{x}_{пм}} + \frac{1}{\bar{x}_{пи}} + \frac{1}{\bar{x}_{пs}} = \frac{w_o}{w_p} + \frac{w_{пр}}{w_p} + \frac{w_{пм}}{w_p} + \frac{w_{пи}}{w_p} + \frac{w_{пs}}{w_ф}. \quad \text{(III-34)}$$

Подставив в последнее выражение величины $w_р$, $w_о$, $w_{пр}$, $w_{пм}$, $w_{пи}$ и $w_{пs}$ из уравнений (III-8), (III-13), (III-26), (III-28), (III-30), (III-32) и обозначив $k_{пр}/k_р = C_Р$, $k_{пм}/k_р = C_М$, $k_{пи}/k_р = C_И$, $k_{пs}/k_р = C_S$, приведем уравнение (III-34) к виду

$$\frac{1}{\bar{x}} = C_Р \frac{[P]}{[M]} + C_М + C_И \frac{[In]}{[M]} + C_S \frac{[S]}{[M]} + \frac{k_o [R^\cdot]}{k_р [M]}. \quad \text{(III-35)}$$

В уравнении (III-35) последний член умножим и разделим на $k_р[M]$ и заменим $k_р[M][R^\cdot]$ на $w_р = w$ (в условиях стационарности):

$$\frac{1}{\bar{x}} = C_Р \frac{[P]}{[M]} + C_М + C_И \frac{[In]}{[M]} + C_S \frac{[S]}{[M]} + \frac{k_o}{k_р^2 [M]^2} w.$$

Обозначив $A = \frac{k_o}{k_р^2 [M]^2}$, окончательно получим

$$\frac{1}{\bar{x}} = C_Р \frac{[P]}{[M]} + C_М + C_И \frac{[In]}{[M]} + C_S \frac{[S]}{[M]} + Aw. \quad \text{(III-36)}$$

Уравнение (III-36) позволяет экспериментально определить константы передачи цепи на растворитель ($C_Р$), мономер ($C_М$), инициатор ($C_И$) и регулятор (C_S). Например, определяют $C_М$ при полимеризации в массе ($C_Р = 0$) без регулятора ($C_S = 0$) и с инициатором, не способным участвовать в реакции передачи цепи ($C_И = 0$; динитрил азодиизомасляной кислоты). В этом случае уравнение (III-36) принимает вид

$$\frac{1}{\bar{x}} = C_М + Aw.$$

Определив зависимость $1/\bar{x}$ от w по величине отрезка, отсекаемого на оси ординат (рис. III-4), находят $C_М$, а по тангенсу угла наклона полученной прямой вычисляют A.

Аналогично, используя реагенты с другим нулевым набором констант передачи цепи, можно определить значения остающейся константы ($C_Р$, $C_И$ и C_S).

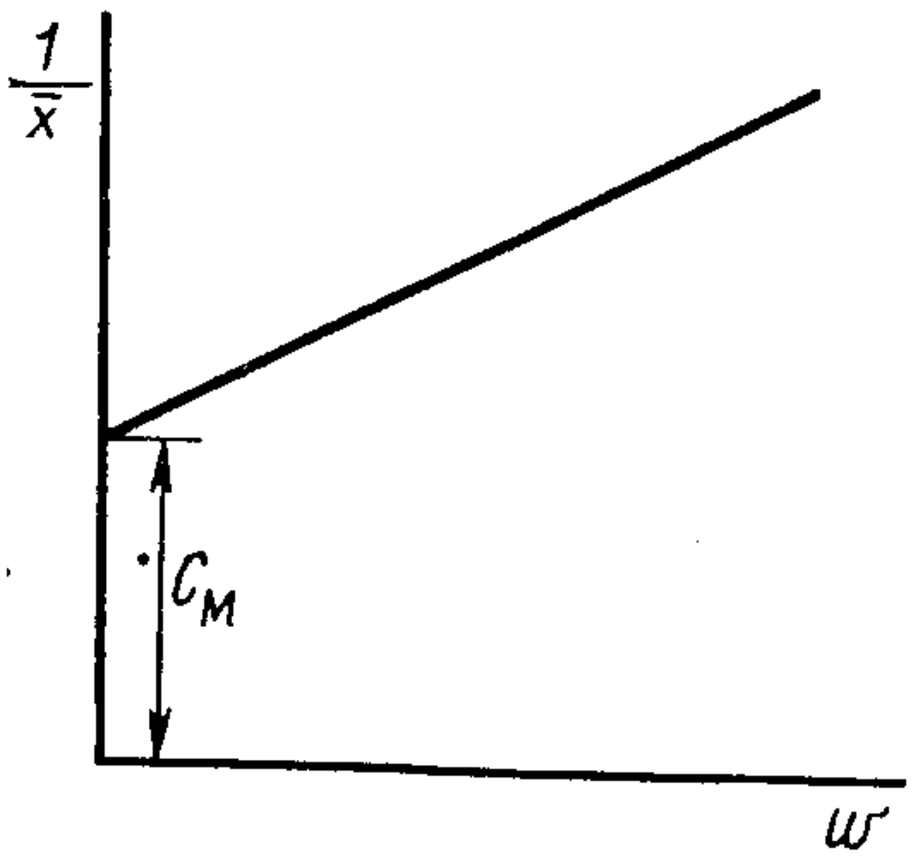


Рис. III-4. Зависимость обратной степени полимеризации от скорости процесса при передаче цепи через мономер

В табл. III-7 — III-9 приведены некоторые константы передачи цепи.

В некоторых случаях удается так регулировать концентрацию инициатора в ходе полимеризации, что постоянным оказывается отношение $w/[M]^2$, т. е. параметр A. Тогда определение какой-либо константы передачи цепи (C_Y) проводят по уравнению

$$\frac{1}{\bar{x}} = B + C_Y \frac{[Y]}{[M]}$$

(Y — растворитель, инициатор, регулятор), вычисляя ее по тангенсу угла наклона прямых в указанной системе координат.

Для большинства мономеров константы передачи цепи на мономер невелики (табл. III-7), находятся в пределах 10^{-5}—10^{-4}, поэтому передача цепи на мономер практически не влияет на молекулярную массу образующихся из них полимеров. Наиболее высокими значениями C_M характеризуются винилацетат и винилхлорид. В случае винилацетата относительно высокое значение C_M обусловлено участием в реакции передачи цепи ацетоксильной группы; для винилхлорида удовлетворительного объяснения пока не предложено. Полагают, что большие значения констант C_M этих мономеров являются следствием высокой активности растущих радикалов.

Сопоставление констант передачи цепи через один и тот же растворитель при полимеризации различных мономеров позволяет оценить реакционную способность растущих полимерных радикалов (табл. III-9). Чем активнее радикал, образуемый мономером, тем больше будет константа передачи цепи через растворитель — для любого из приведенных в табл. III-9 растворителей константа передачи цепи для винилацетата выше, чем для стирола, что подтверждает большую активность винилацетатного радикала (см. с. 130).

Таблица III-7. Константы передачи цепи на мономер (при 60°)

Мономер	$C_M \cdot 10^4$	Мономер	$C_M \cdot 10^4$
Метилметакрилат	0,07—0,18	Стирол	0,60—1,10
Акрилонитрил	0,26—0,30	Винилацетат	1,75—2,80
Акриламид	0,60	Винилхлорид	6,25 (при 30°)

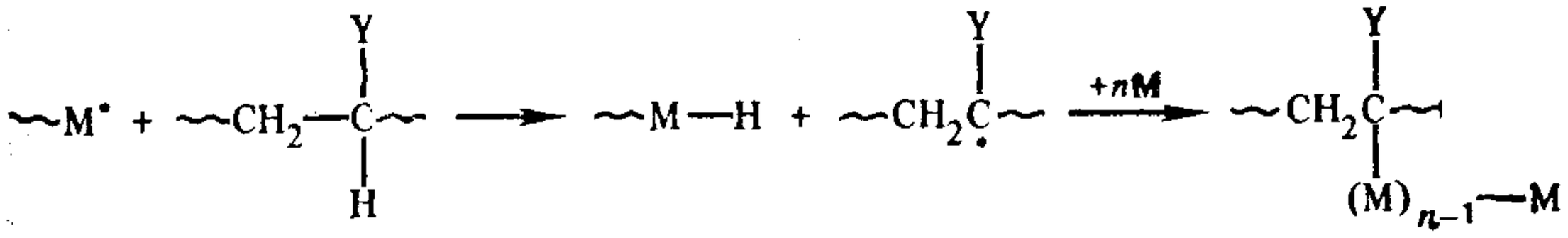
Таблица III-8. Константы передачи цепи на инициатор

Инициатор	$C_{\text{И}}$ для полимеризации при 60°	
	стирола	метилметакрилата
Динитрил азодиизомасляной кислоты	0	0
Перекись *трет*-бутила	0,0003	—
Перекись кумола	0,01 (при 50°)	—
Перекись бензоила	0,05	0,02
Гидроперекись *трет*-бутила	0,035	1,27
Гидроперекись кумола	0,063	0,33

Таблица III-9. Константы передачи цепи на некоторые растворители и регуляторы

Вещество	Константа передачи цепи $C \cdot 10^4$ при полимеризации (60°)		
	стирола	метил-метакрилата	винилацетата
Бензол	0,18	0,40	1,2
Толуол	0,12	0,70	21,6
Гептан	0,42	—	17,0 (50°)
Изопропилбензол	0,82	—	89,9
Уксусная кислота	0,20 (80°)	—	10,0
Хлороформ	0,50	0,45	150
	90	1,0	9600
трет-Бутилмеркаптан	37 000	—	—
н-Бутилмеркаптан	210 000	—	480 000
н-Бутанол	0,40 (80°)	—	20
Триэтиламин	7,10	—	370

Передача цепи на полимер. Константы передачи цепи на мономер, растворитель, инициатор или специально вводимое соединение обычно определяют при невысокой конверсии мономера, когда концентрация образующегося полимера в реакционной смеси мала и можно пренебречь реакцией передачи цепи на него. На практике же полимеризацию проводят до высоких конверсий, поэтому необходимо учитывать и передачу цепи на полимер, вследствие которой образуется разветвленный продукт:



Константу передачи цепи на полимер $C_{\text{п}}$ нельзя определить введением еще одного члена в уравнение (III-36), так как степень полимеризации при этом не обязательно уменьшается, а может даже увеличиваться. Поэтому определение констант передачи цепи на полимер представляет некоторые трудности и требует для каждой системы индивидуального подхода.

Из экспериментальных данных, полученных с использованием модельных соединений, следует, что даже при высоких степенях завершенности полимеризации доля реакций передачи цепи на полимер не является достаточно большой (например, для полистирола и полиметилметакрилата $C_{\text{п}}$ равна примерно 10^{-14}). Флори вывел уравнение

$$\rho = -C_{\text{п}}\left[1 + \left(\frac{1}{p}\right)\ln(1-p)\right], \qquad \text{(III-37)}$$

где ρ — плотность ветвления; $C_{\text{п}}$ — константа передачи цепи на полимер; p — степень завершенности реакции. Например, в полимеризации стирола (при $p = 80\%$) одно ветвление приходится на каждые $(4—10)\cdot 10^3$ мономерных звеньев при средней молекулярной массе $10^5—10^6$. Следовательно, одно ветвление приходится примерно на десять макромолекул полистирола.

Полимеры, характеризующиеся реакционноспособными макрорадикалами, имеют более высокую степень ветвления, обусловленную реакциями передачи цепи на полимер (например, поливинилацетат, поливинилхлорид и полиэтилен). Высокое значение $C_{\text{п}}$ для поливинилацетата обусловлено участием в передаче цепи ацетатной группы. Полиэтилен содержит до 30 ветвлений на 500 мономерных звеньев, причем большая часть из них — короткие этильные и бутильные группы.

§ 5. Энергетические и термодинамические характеристики радикальной полимеризации

Определение констант элементарных стадий радикальной полимеризации ($k_{\text{и}}$, $k_{\text{р}}$, $k_{\text{о}}$) позволяет связать каждую из них с температурой:

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}} \text{ или } \ln k = \ln A - \frac{E}{RT}.$$

Последняя форма уравнения Аррениуса удобнее для графического определения энергии активации соответствующих элементарных стадий цепной радикальной полимеризации. Энергии активации роста $E_{\text{р}}$ и обрыва цепи $E_{\text{о}}$ при радикальной полимеризации виниловых мономеров относительно невелики (табл. III-6).

Общую энергию активации процесса полимеризации вычисляют по уравнению

$$E = \frac{E_и}{2} + \left(E_р - \frac{E_о}{2}\right), \qquad \text{(III-38)}$$

причем основной вклад в E вносит величина $E_и$, составляющая для большинства вещественных инициаторов величину порядка 112—170 кДж/моль. Для наиболее распространенных мономеров (табл. III-6—III-9) общая энергия активации полимеризации находится в пределах 83—90 кДж/моль.

Таблица III-10. Теплота и энтропия полимеризации некоторых мономеров при 25°

Мономер	ΔH, кДж/моль *	$T\Delta S$, кДж/моль **
Этилен	95,0	29,9
Пропилен	85,8	34,6
Бутадиен	72,8	25,6
Стирол	69,9	31,2
Винилхлорид	95,8	—
Тетрафторэтилен	115,7	33,4
Винилиденфторид	125,6	—
Акриловая кислота	66,9	—
Акрилонитрил	77,0	—
Винилацетат	87,9	33,5
Метилметакрилат	56,5	34,9

* Энтальпия отвечает превращению жидкого мономера в аморфный или слабокристаллический полимер.

** Энтропия отвечает превращению в аморфный или слабокристаллический полимер при концентрации 1 моль/л.

В то же время полимеризация мономера возможна, если она происходит с уменьшением свободной энергии $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

Полимеризация большинства наиболее распространенных виниловых мономеров (табл. III-10) сопровождается уменьшением энтропии системы: при 300 К произведение $T\Delta S$ составляет 31,4—41,8 кДж/моль. Следовательно, полимеризация виниловых мономеров возможна лишь в случае, если тепловой эффект реакции будет выше 31 кДж/моль.

При полимеризации двойная π-связь мономера (энергия 605,3 кДж/моль) превращается в две простые σ-связи (энергия каждой 349,5 кДж/моль); разность энергий между образовавшимися и исчезнувшей связями и определяет теоретический тепловой эффект процесса:

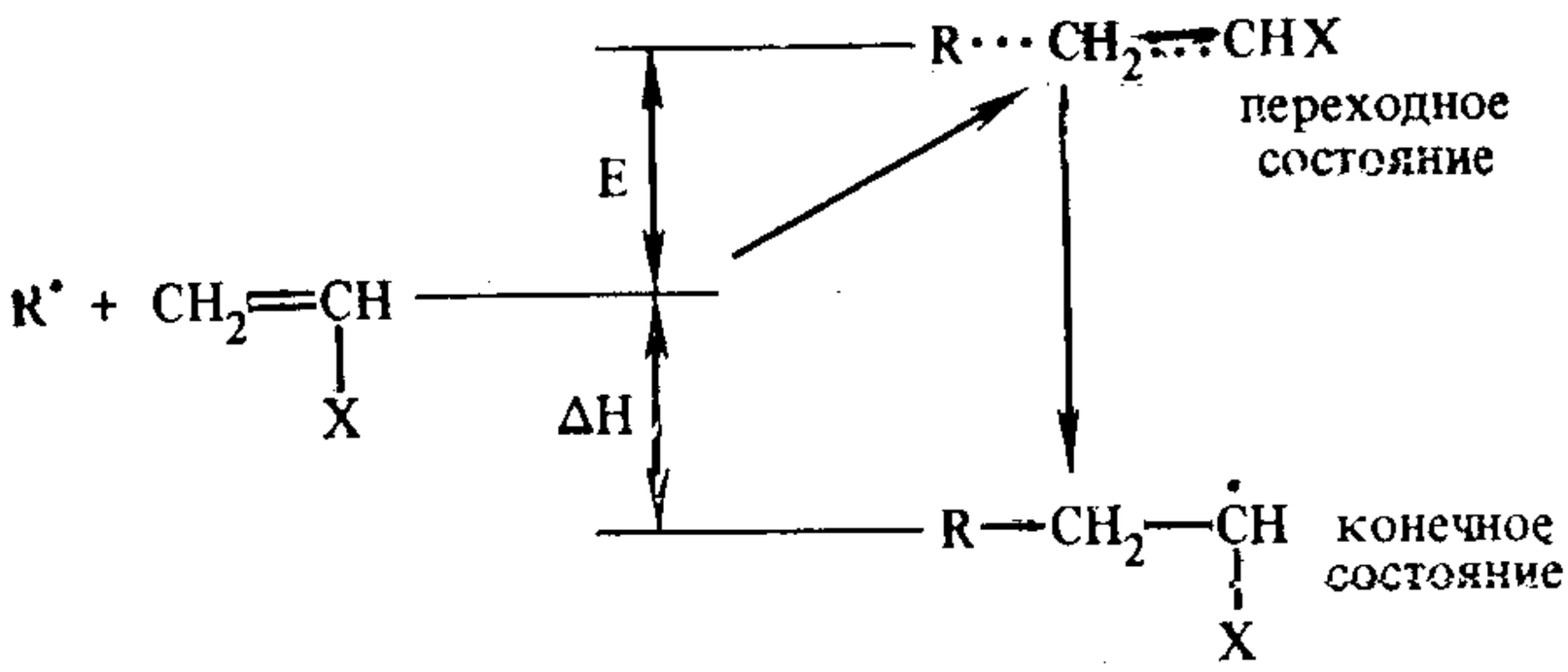
$$2 \cdot 349{,}5 - 605{,}3 = 93{,}7 \text{ кДж/моль}.$$

Однако в большинстве случаев теплота полимеризации меньше 93,7 кДж/моль (табл. III-10), что может быть обусловлено тремя факторами: потерей энергии на сопряжение при переходе от мономера к полимеру; потерей энергии, связанной с напряжениями, возникающими при образовании полимерной цепи; наличием водородных связей или диполь-дипольных взаимодействий в мономере и полимере.

Так, в молекуле стирола π-электроны двойной связи находятся в сопряжении с π-электронами бензольного кольца, при полимеризации двойная связь исчезает и потеря энергии сопряжения составляет 13,3 кДж/моль. Потеря энергии на стерический эффект для этого мономера составляет около 12,5 кДж/моль. Для изобутилена указанные параметры равны соответственно 4,16 и 37,4 кДж/моль. В некоторых случаях потеря энергии на стерический эффект становится столь большой, что делает полимеризацию термодинамически невозможной: по-видимому, из-за этого не способны к полимеризации 1,1-дизамещенные производные этилена $Br_2C{=}CH_2$, $I_2C{=}CH_2$ и $Ph_2C{=}CH_2$; в последнем случае также происходит и потеря энергии на сопряжение.

Высокие значения теплот полимеризации винилиденфторида и тетрафторэтилена (табл. III-10) пока не получили строгого объяснения; полагают, что они обусловлены резонансной стабилизацией полимеров вследствие диполь-дипольного взаимодействия.

Существует определенная зависимость между энергией активации и тепловым эффектом реакции радикальной полимеризации. Ниже представлена схема взаимодействия радикала (макрорадикала) $R^{\bullet}$ с мономером и для этой реакции схематически указаны E и ΔH:



Для однотипных реакций (присоединение радикала $R^{\bullet}$ к мономеру $CH_2{=}CHX$ с различными значениями X) увеличение теплоты полимеризации вызывает уменьшение энергии активации в соответствии с уравнением

$$\Delta E = -\alpha\Delta(\Delta H). \qquad \text{(III-39)}$$

Равенство (III-39) называют правилом Эванса — Поляни и обычно используют в интегральной форме:

$$E = A - \alpha\Delta H,$$

где A — константа для каждого гомологического ряда; α — положительная величина от 0 до 1.

Правило Эванса — Поляни справедливо, если энергия сопряжения между электронами в переходном состоянии мала или постоянна в данном ряду однотипных реакций.

Предельная температура полимеризации. Из $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, определяющего термодинамическую возможность протекания полимеризации, следует, что при повышении температуры может быть достигнуто равенство энтальпии и энтропийного члена $\Delta H = T\Delta S$, ΔG станет равным 0 и процесс прекратится. Дальнейший рост температуры способствует повышению свободной энергии ($\Delta G > 0$) и вызывает обратный процесс образования мономера из полимера — деполимеризацию. Следовательно, процесс полимеризации является равновесным:

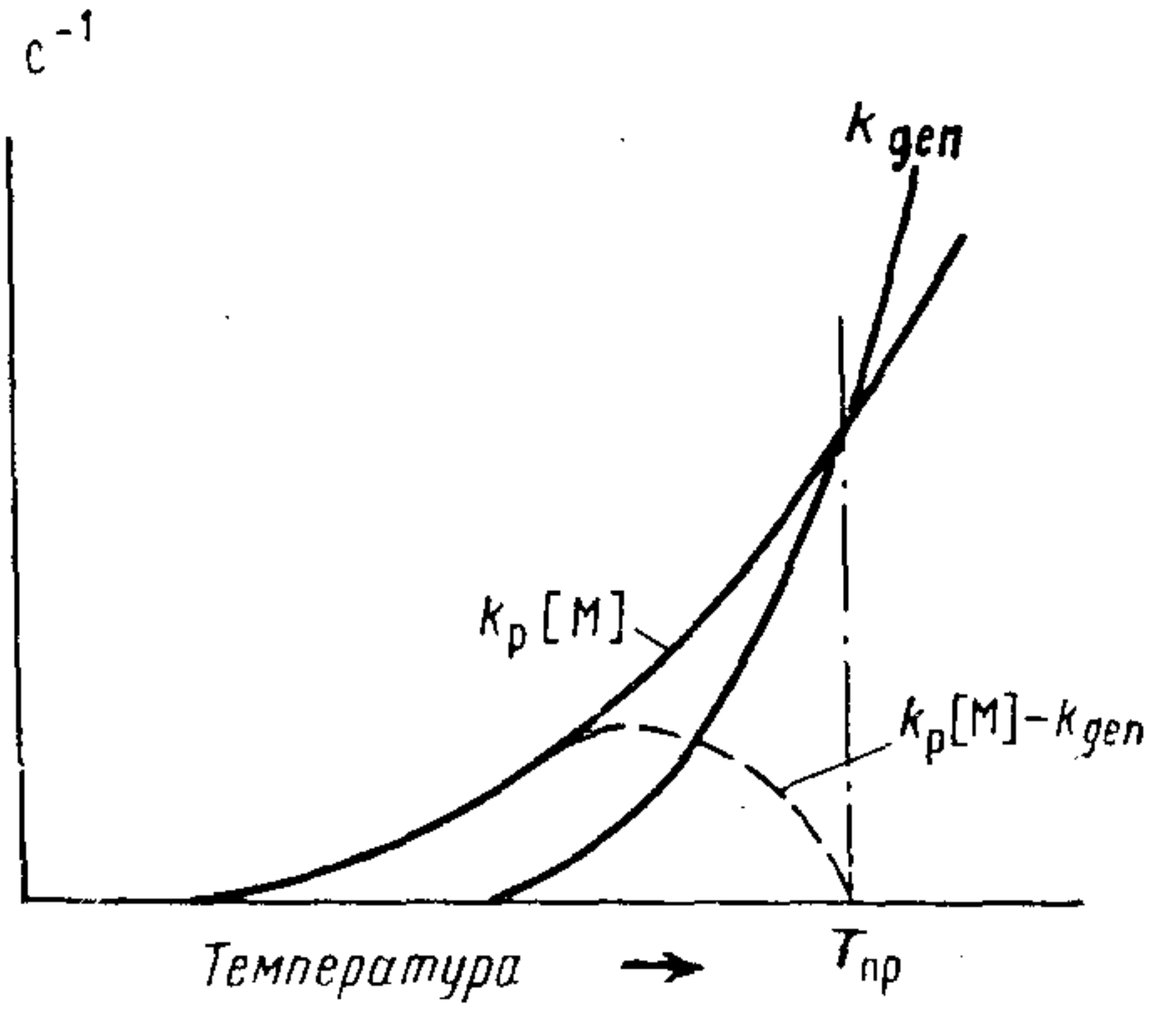


Рис. III-5. Зависимость $k_p[M]$ и $k_{деп}$ от температуры

$$M_n^{\cdot} + M \underset{k_{деп}}{\overset{k_p}{\rightleftarrows}} M^{\cdot}_{n+1}$$

а температура, при которой скорости прямого и обратного процессов сравняются, называется предельной — $T_{пр}$. Поскольку при равновесии $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$, то

$$T_{пр} = \frac{\Delta H_p}{\Delta S_p}, \qquad \text{(III-40)}$$

где ΔH_p и ΔS_p — изменения энтальпии и энтропии при росте цепи, считая на повторяющееся звено.

Из-за наличия равновесия роль температуры в полимеризации достаточно сложна. Сначала с повышением температуры скорость полимеризации увеличивается, так как возрастает k_p. При дальнейшем повышении температуры более быстро увеличивается скорость деполимеризации (рост $k_{деп}$ на рис. III-5). Наконец, при предельной температуре скорости полимеризации и деполимеризации становятся равными, а суммарная скорость образования полимера обращается в нуль. В связи с трудностями определения ΔH_p и ΔS_p [см. уравнение (III-40)] для нахождения $T_{пр}$ прибегают к уравнению изотермы обратимой реакции

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K, \qquad \text{(III-41)}$$

где ΔG^0 — свободная энергия мономера и полимера в стандартном состоянии [для мономера — это жидкость или одномолярный раствор, для полимера — аморфный или слабокристаллический полимер или его одномолярный (в расчете на осново-моль) раствор]. Константа равновесия равна $K = k_р/k_{деп}$ или

$$K = \frac{[M^{\cdot}_{n+1}]}{[M^{\cdot}_n]\ [M]} = \frac{1}{[M]}. \qquad \text{(III-42)}$$

В состоянии равновесия $\Delta G = 0$ и уравнение (III-41) примет вид

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT\ \ln K. \qquad \text{(III-43)}$$

Из уравнений (III-42) и (III-43) следует:

$$T_{пр} = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0 + R\ \ln\ [M]}. \qquad \text{(III-44)}$$

Выражение (III-44) может быть переписано относительно равновесной (критической) концентрации мономера:

$$\ln\ [M]_к = \frac{\Delta H^0}{RT_{пр}} - \frac{\Delta S^0}{R}. \qquad \text{(III-45)}$$

Поскольку ΔH^0 — величина отрицательная (полимеризация — процесс экзотермический), то графическая зависимость $1/T$ от $\ln[M]_к$ (уравнение III-44) представляет собой прямую линию с отрицательным наклоном (рис. III-6). На этом рисунке точке A соответствует концентрация мономера 1 моль/л ($\ln 1 = 0$), а точка C на оси ординат отвечает предельной температуре для раствора концентрации 1 моль/л. Отрезок AC равен величине $\Delta S^0/\Delta H^0$, а угол наклона прямой к оси абсцисс соответствует $R/\Delta H^0$. Абсцисса точек D и E соответствует концентрации мономера в массе, а ордината точки E есть $1/T_{пр}$ для полимеризации мономера в массе. Пунктирная прямая (рис. III-6), построенная по уравнению (III-44), несколько отличается от экспериментальной прямой; это обусловлено тем, что уравнения (III-44) или (III-45) не учитывают зависимости характеристик системы от концентрации и природы растворителя.

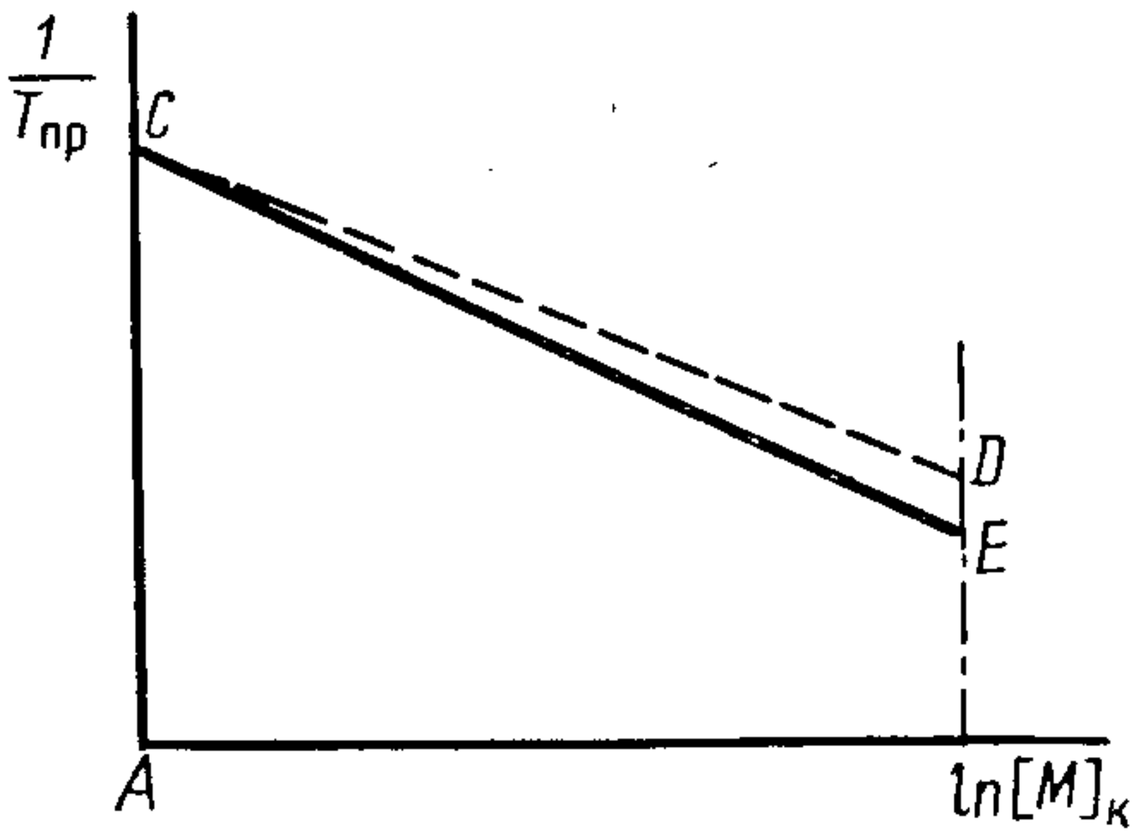


Рис. III-6. Зависимость равновесной температуры от концентрации мономера

Как следует из изложенного, полимеризация раствора мономера определенной концентрации при заданной температуре идет только до установления равновесия, т. е. до тех пор, пока не будет

достигнута критическая (равновесная) концентрация мономера $[M]_к$, отвечающая его $T_{пр}$ (в случае полимеризации в растворе ее также называют равновесной). Следовательно, каждой концентрации мономера соответствует своя $T_{пр}$, выше которой его полимеризация не идет. Встречающиеся в литературе величины $T_{пр}$ чаще относятся к чистым мономерам (табл. III-11), хотя для сравнения в табл. III-11 приведены два примера и для растворов.

Таблица III-11. Равновесие полимеризация — деполимеризация для некоторых мономеров

Мономер	$[M]_к$ при 25 °С, моль/л	$T_{пр}$, °С (для чистого мономера)
Винилацетат	$1 \cdot 10^{-9}$	—
Этилен	—	351
Стирол	$1 \cdot 10^{-6}$	310
»	—	110 *
Метилметакрилат	$1 \cdot 10^{-3}$	220
Изобутилен	—	175
α-Метилстирол	2,2	61
Формальдегид	—	30 **
Ацетальдегид	—	—31

* Для раствора концентрации $1{,}2 \cdot 10^{-1}$ моль/л.
** Для раствора концентрации 0,06 моль/л.

Для большинства алкенов равновесие полимеризация — деполимеризация в обычных условиях полимеризации сильно сдвинуто вправо. Как видно из табл. III-11, в полимерах на основе винилацетата, этилена, стирола присутствует небольшое количество остаточного мономера. Однако раствор α-метилстирола концентрации 2,2 моль/л не полимеризуется уже при 26°, а этот же мономер в чистом виде — при 61°. Промежуточное положение занимает метилметакрилат: хотя в чистом виде он полимеризуется вплоть до 220°, но с количественным выходом полимер получить не удается: так при 110° для метилметакрилата $[M]_к = 0{,}139$ моль/л.

Влияние давления на радикальную полимеризацию. Повышение давления до нескольких атмосфер или даже десятков атмосфер мало влияет на скорость процесса или молекулярную массу полимеров. Однако высокие давления существенно ускоряют радикальную полимеризацию и повышают молекулярную массу образующихся полимеров (рис. III-7).

Зависимость скорости w и средней степени полимеризации $\bar{x}$ от давления определяются изменениями констант скоростей элементарных реакций; эти изменения происходят вследствие того,

что объем активированного комплекса в каждой реакции отличается от объемов исходных реагирующих частиц. В соответствии с уравнением скорости полимеризации (III-15) и с уравнением Вант-Гоффа влияние давления P на скорость полимеризации можно представить в виде следующего выражения:

$$\frac{\mathrm{d}\ \ln\left[k_{\mathrm{p}}\left(k_{\mathrm{расп}}/k_{\mathrm{o}}\right)^{0,5}\right]}{\mathrm{d}P} = -\frac{\Delta V_{\mathrm{п}}^{\neq}}{RT}, \qquad \text{(III-46)}$$

где $\Delta V_{\mathrm{п}}^{\neq}$ — изменение объема активации (разность объемов исходных веществ и активированного комплекса) на стадии роста:

$$\Delta V_{\mathrm{п}}^{\neq} = \frac{\Delta V_{\mathrm{расп}}^{\neq}}{2} + \Delta V_{\mathrm{p}}^{\neq} - \frac{\Delta V_{\mathrm{o}}^{\neq}}{2}.$$

Отрицательное значение $\Delta V_{\mathrm{п}}^{\neq}$ обусловлено тем, что объем активированного комплекса меньше объема исходных веществ, а из этого следует, что константа скорости полимеризации растет с увеличением давления. Для большинства мономеров $\Delta V_{\mathrm{п}}^{\neq}$ находится в пределах от —15 до —20 см³/моль. Однако ее составляющие изменяются с давлением по-разному. При полимеризации в присутствии инициаторов $\Delta V_{\mathrm{расп}}^{\neq}$ — величина положительная, так как их распад — реакция мономолекулярная, сопровождающаяся увеличением объема при переходе в активированный комплекс. Так, при повышении давления от 0,1 до 150 мПа константа скорости распада динитрила азодиизомасляной кислоты уменьшается примерно на 30 %. Соответствующая стадии роста $\Delta V_{\mathrm{p}}^{\neq}$ — величина отрицательная, так как относится к бимолекулярным реакциям, сопровождаемым уменьшением объема при переходе к активированному комплексу. Например, при полимеризации стирола $\Delta V_{\mathrm{p}}^{\neq} = -13{,}4$ см³/моль.

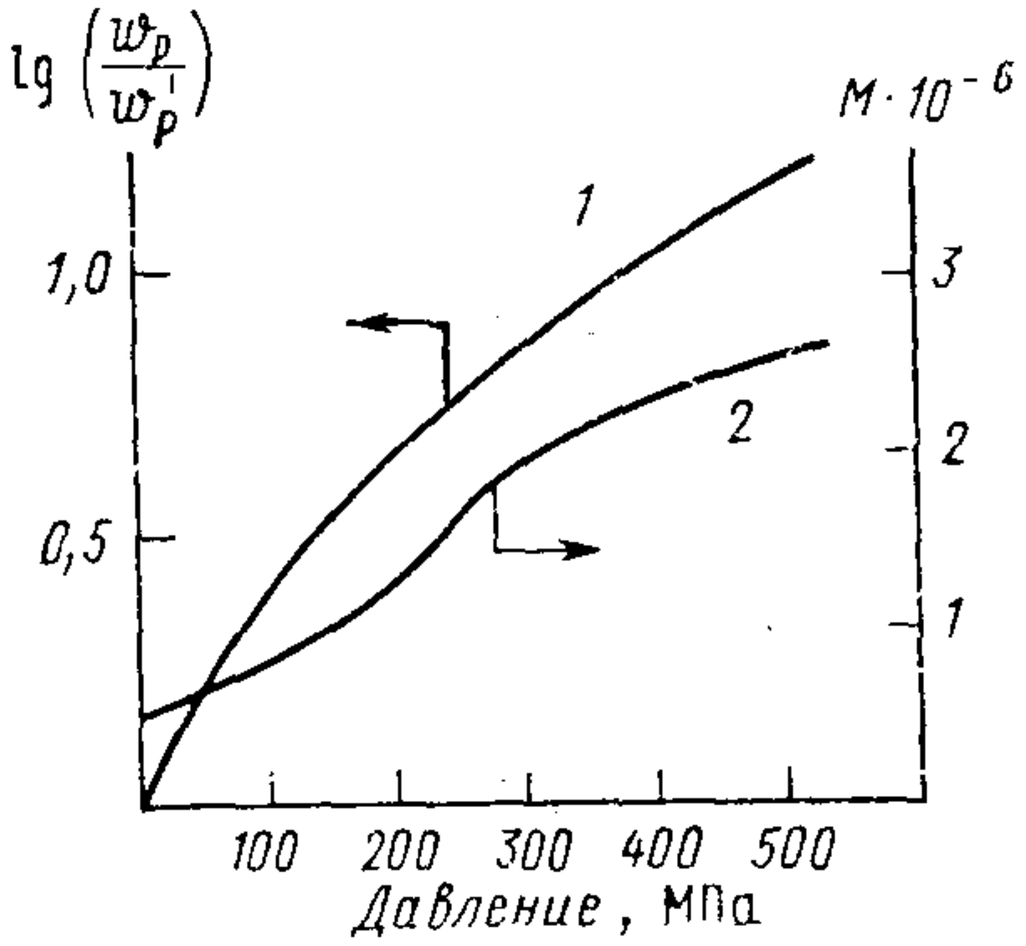


Рис. III-7. Влияние давления на скорость процесса (*1*) и молекулярную массу полимера (*2*) при полимеризации стирола в присутствии перекиси бензоила при 60°

Несмотря на бимолекулярный характер обрыва цепи, идущего с уменьшением объема в переходном состоянии, $\Delta V_{\mathrm{o}}^{\neq} > 0$; это обусловлено тем, что обрыв цепи лимитируется диффузией и уменьшение k_{o} с ростом давления обусловлено повышением вязкости реакционной системы.

Более сложным образом влияет давление на молекулярную массу; анализ этого влияния обычно проводят в рамках уравнений (III-36) и Вант-Гоффа, рассматривая изменение с давлением каждой из констант.

§ 6. Радикальная полимеризация на глубоких степенях превращения

Рассмотренные в § 3 настоящей главы кинетические закономерности радикальной полимеризации характерны для неглубоких степеней превращения мономера в полимер (10—15%), в то время как в промышленности стремятся проводить синтез полимеров с максимальной конверсией. При увеличении конверсии в полимери-

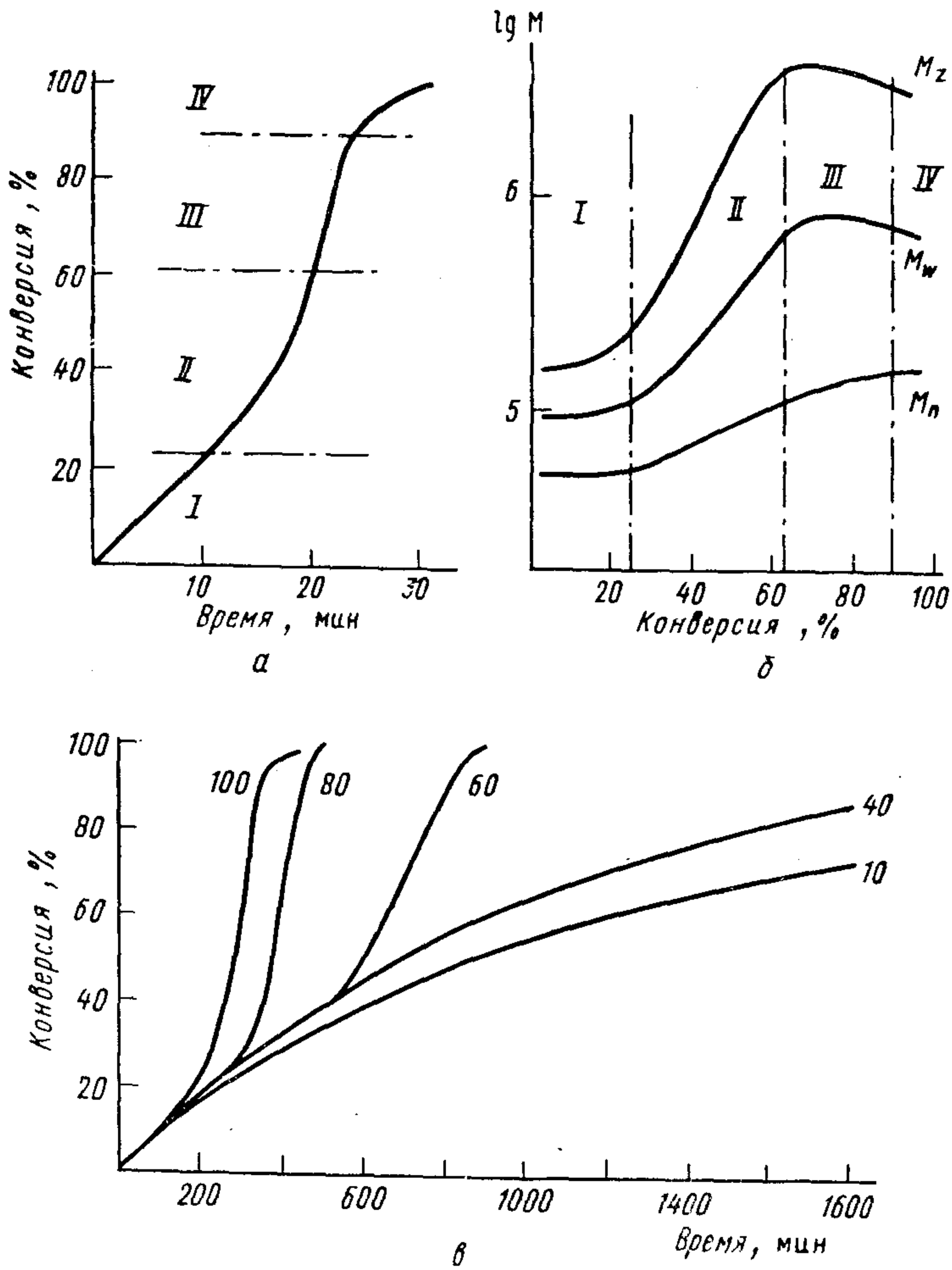


Рис. III-8. Полимеризация метилметакрилата в массе при 80° (*а*, *б*) и в растворе в бензоле при 50° и различных концентрациях мономера (*в*):

а, *в* — изменение конверсии во времени (*в* — цифры у кривых — концентрация мономера в бензоле %); *б* — изменение молекулярной массы различного усреднения с конверсией. Инициатор — перекись бензоила

зационной системе происходят значительные изменения состава и физических свойств, которые существенно отражаются на кинетике процесса и на характеристиках образующегося полимера.

Прежде всего возрастает вязкость реакционной смеси, что ограничивает диффузионную подвижность реагирующих частиц. Если образующийся полимер растворим в собственном мономере (гомофазная полимеризация в массе), то обычно выделяют четыре стадии полимеризационного процесса. При низких значениях конверсии (рис. III-8, *б*, стадия *I*) скорость процесса описывается уравнениями кинетики идеальной полимеризации, при этом молекулярная масса полимера практически не изменяется. Несмотря на постоянство скорости инициирования (стадия *II*), наблюдается ускорение процесса и существенное увеличение молекулярной массы полимера. Затем ускорение прекращается, но скорость продолжает оставаться высокой так же, как и молекулярная масса (стадия *III*). Замедление процесса (стадия *IV*) вызвано как исчерпанием мономера, так и причинами физико-химического характера (приближение к $[M]_к$, твердение системы).

Исходя из общих положений, следовало ожидать уменьшения скорости полимеризации с увеличением продолжительности процесса, так как при этом происходит постоянное понижение концентрации мономера и инициатора. Однако многие реакции полимеризации (как и приведенный на рис. III-8 пример полимеризации метилметакрилата) характеризуются увеличением скорости полимеризации по мере образования полимера. Это явление получило название *гель-эффекта.*

Причина гель-эффекта заключается в резком увеличении вязкости реакционной смеси при углублении полимеризации. С повышением вязкости уменьшаются скорости как роста, так и обрыва цепи, но уменьшение скорости обрыва происходит в существенно большей степени. Для обрыва цепи необходимо сближение и взаимодействие двух макрорадикалов, тогда как при росте цепи взаимодействуют один макрорадикал и одна маленькая подвижная молекула мономера. Поэтому высокая вязкость системы прежде всего сказывается на обрыве цепи. Это иллюстрируют приведенные ниже данные по фотохимической полимеризации метилметакрилата в массе при 22,5°:

Конверсия, %	1	10	20	30	40	50	60
$k_р$, л/(моль·с)	384	234	367	303	368	258	74
$k_о \cdot 10^{-5}$, л/(моль·с) . . .	442	273	72	14	9	4	0,5
$(k_р/k_о)^{0,5} \cdot 10^2$	5,78	4,58	8,81	25,5	38,9	40,6	33,2

Из этих данных видно, что $k_р$ изменяется несущественно, до степени превращения примерно 50%, в то время как $k_о$ уменьшается почти на два порядка. Было замечено, что на заключительных этапах полимеризации возрастает и время жизни радикалов τ — с 0,1—10 до 200 с.

То, что причиной гель-эффекта является повышение вязкости полимеризующейся системы, подтверждает рис. III-8, *в*, где приведены кинетические кривые полимеризации раствора метилметакрилата в бензоле различной концентрации: в 10—40%-ных растворах автоускорения на глубоких степенях превращения (т. е. гель-эффекта) не наблюдается. Повышение температуры или увеличение концентрации инициатора смещает начало автоускорения в сторону более высоких значений конверсии.

Строго говоря, обрыв цепи лимитируется диффузией на всех стадиях полимеризации, в том числе и начальных (см. § 2 данной главы). Выделяют три основные стадии реакции обрыва:

1) поступательная диффузия двух растущих макрорадикалов навстречу друг другу:

$$M_n^{\cdot} + M_m^{\cdot} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} (M_n^{\cdot} \ldots M_m^{\cdot})$$

А

2) перегруппировка сегментов сблизившихся макрорадикалов, обеспечивающая возможность взаимного контакта активных центров:

$$(M_n^{\cdot} \ldots M_m^{\cdot}) \underset{k_4}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} (M_n^{\cdot}/M_m^{\cdot})$$

Б

3) химическое взаимодействие двух концевых радикалов:

$$(M_n^{\cdot}/M_m^{\cdot}) \xrightarrow{k} \text{«Мертвый полимер»}$$

Б

Так как последняя реакция протекает очень быстро, то $k \gg k_4$ и при стационарных концентрациях промежуточных продуктов *А* и *Б* скорость реакции обрыва может быть представлена уравнением

$$w_0 = \frac{k_1 k_3 [M^{\cdot}]^2}{k_2 + k_3}. \qquad \text{(III-47)}$$

При медленной поступательной диффузии $k_3 \gg k_2$ (или k_1) и выражение (III-47) можно упростить:

$$w_0 = k_1 [M^{\cdot}]^2. \qquad \text{(III-48)}$$

В случае медленного сегментального движения k_2 (или k_1) $\gg k_3$ уравнение (III-47) преобразуется к виду

$$w_0 = \frac{k_1 k_3 [M^{\cdot}]^2}{k_2}. \qquad \text{(III-49)}$$

Экспериментально установлено, что при полимеризации метилметакрилата скорость реакции обрыва цепи лимитируется сегмен-

тальной диффузией, т. е. может быть описана уравнением (III-49).

В настоящее время не существует строгих соотношений, показывающих зависимость кинетических параметров процесса полимеризации при глубоких степенях превращения от вязкости системы. Для полимеризации некоторых мономеров (винилацетат, метилметакрилат) получены эмпирические зависимости вида

$$k_p^0/k_p = A + B(\eta/\eta_0) \text{ или } k_o^0/k_o = A' + B'(\eta/\eta_0),$$

где η — вязкость; A, B, A', B' — константы для каждого полимера (индекс «о» в обозначении констант или вязкости реакционной массы относится к конверсии, близкой к нулю).

Вследствие гель-эффекта в реакциях гомогенной полимеризации часто наблюдаются отклонения от обычной зависимости $w \sim [In]^{0,5}$ [см. уравнение (III-16)] и показатель степени при концентрации инициатора колеблется между 0,5 и 1.

Экспериментально было установлено, что в процессе полимеризации стирола в присутствии полимера, увеличивающего вязкость реакционной смеси, при высоких конверсиях скорость полимеризации зависит от $[M]^2$ и $[In]^{0,3}$. Это подтверждает то, что обрыв цепи в высоковязких средах осуществляется также и в результате взаимодействия растущих макрорадикалов с первичными (инициирующими) радикалами:

$$M_n^{\cdot} + \dot{R} \rightarrow M_n - R$$

На глубоких степенях превращения практически все кинетические параметры оказываются переменными, что в какой-то степени и учитывает теория гель-эффекта. Однако она совершенно не учитывает возрастающих на завершающих этапах процесса реакций передачи цепи на мономер и особенно на полимер.

Структурные изменения в полимеризующейся системе при глубоких степенях превращения могут быть связаны с взаимным проникновением сжатых до Θ-размеров клубков макромолекул, их перепутыванием, образованием сетки физических узлов (зацеплений) — все это также может быть причиной повышения вязкости и явления автоускорения.

Некоторые полимеры, синтезируемые радикальной полимеризацией в массе (без растворителя), при определенной конверсии выделяются из раствора в мономере — такие полимеризационные системы получили название гетерофазных. Например, полимеризация винилхлорида, тетрафторэтилена, этилена и других мономеров является гетерофазной. Возможна она и при осуществлении процесса в растворителе или его смеси с осадителем. Характерной особенностью гетерофазной полимеризации также является автоускорение; конверсия, при которой оно проявляется, зависит от физических и химических свойств среды, что видно из приведенных ниже данных:

Мономер	Акриловая кислота	Акрилонитрил	Винилхлорид
Конверсия (%), при которой начинается автоускорение	2—3	20	40

Так же, как и в случае гель-эффекта при гомофазной полимеризации, в период автоускорения в гетерофазной полимеризации с конверсией возрастает степень полимеризации образующегося полимера, а молекулярно-массовое распределение имеет, как правило, мультимодальный характер, обусловленный формированием макромолекул в двух фазах: в выпавшем в осадок и набухшем в мономере полимере и в фазе разбавленного раствора полимера в собственном мономере.

Согласно окклюзионной теории гетерофазной полимеризации по мере образования полимера и выпадения его в осадок происходит захват (окклюзия) макрорадикалов твердой полимерной фазой, что и обусловливает понижение константы скорости обрыва цепи, и в итоге — увеличение общей скорости процесса. Из этой теории вытекает, что автоускорение определяется объемом выпавшего полимера.

В теории иммобилизованной поверхности полагают, что определяющим в ускорении гетерофазной полимеризации является возрастание поверхности образующейся полимерной фазы. Легкость передачи цепи на полимер приводит к образованию закрепленных на полимерной фазе макрорадикалов, практически не способных к бимолекулярному обрыву, но участвующих в реакции роста. В рамках этой теории общая скорость полимеризации может быть представлена уравнением

$$w = k\,[\mathrm{In}]^{0,5}\,[\mathrm{M}]\,(1 + k'\,[\mathrm{P}]^{2/3}/[\mathrm{M}]), \qquad \text{(III-50)}$$

где k и k' — постоянные, зависящие от констант скоростей элементарных реакций; [P] — количество полимера в единице объема. Теория иммобилизованной поверхности хорошо согласуется с экспериментальными результатами, полученными при полимеризации винилхлорида, акрилонитрила и этилена.

§ 7. Регулирование и ингибирование радикальной полимеризации

При введении в мономер, который полимеризуется по радикальному механизму, веществ, способных реагировать с инициирующими или растущими радикалами, может наблюдаться или замедление, или полное прекращение полимеризации. В соответствии с этим вводимые вещества могут быть или замедлителями, или ингибиторами полимеризации.

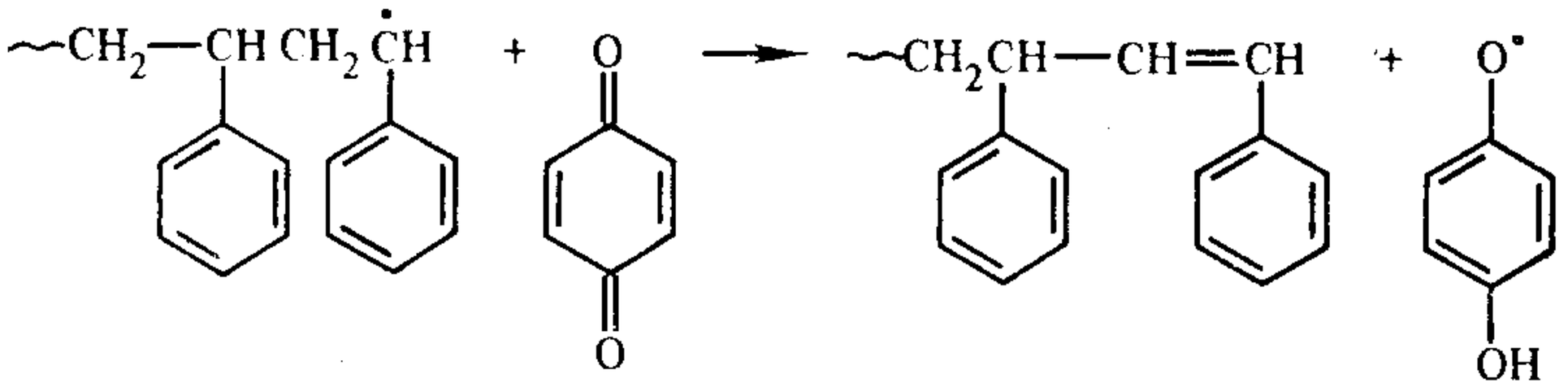
Если вводимое в полимеризующуюся систему вещество AB реагирует с инициирующими радикалами ($R^\bullet$)

$$R^\bullet + A - B \rightarrow RA + B^\bullet$$

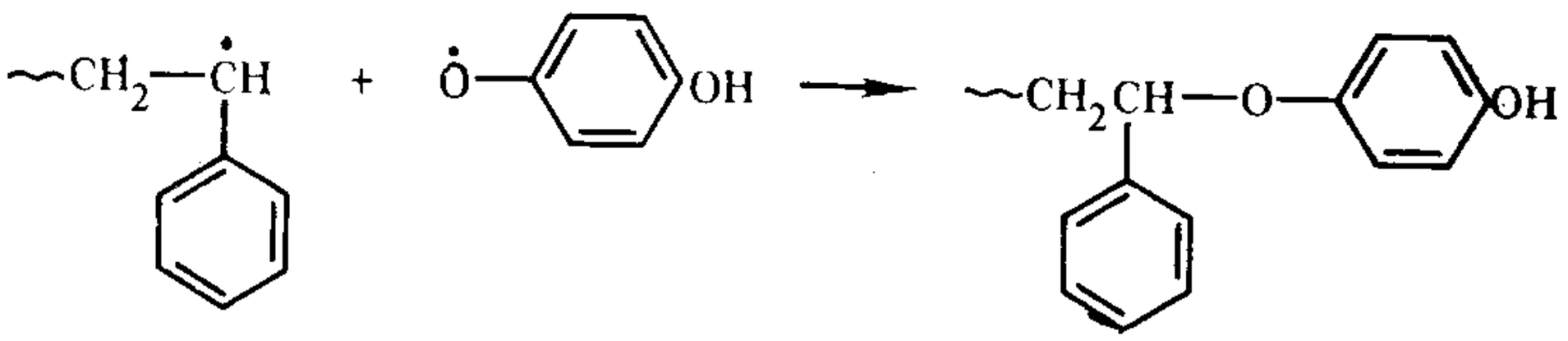
или с растущими радикалами ($\sim\sim\sim\sim R^\bullet$)

с образованием радикалов B• , не способных инициировать полимеризацию исходного мономера, то вещество AB является *ингибитором.* При этом радикалы B• могут взаимодействовать с инициирующими и растущими радикалами с обрывом цепи.

В качестве примера можно привести ингибирование полимеризации стирола гидрохиноном. Истинным ингибитором в этом случае является продукт окисления гидрохинона — бензохинон, реагирующий с инициирующим и растущим радикалами с образованием радикала семихинона:



Из-за сопряжения неспаренного электрона с π-электронами бензольного кольца радикал семихинона малоактивен и не инициирует полимеризацию стирола, хотя и реагирует с растущим полистирольным радикалом, обрывая цепь:



Наибольшим ингибирующим эффектом обладают соединения, реагирующие с инициирующими радикалами; это прежде всего свободные радикалы, активность которых мала, чтобы инициировать полимеризацию, но достаточна, чтобы реагировать с инициирующими радикалами. Примером такого свободного радикала является трифенилметильный радикал $Ph_3C^•$. Замедлителем является вещество, реагирующее с инициирующими и растущими радикалами с образованием новых радикалов, отличающихся пониженной активностью, но все же способных в какой-то мере инициировать полимеризацию исходного мономера:

$$R^• + AC \rightarrow RA + C^•$$

$$\sim\sim R^• + AC \rightarrow \sim\sim RA + C^•$$

$$C^• + M \rightarrow CM^• \rightarrow \text{ и т. д.}$$

Однако такие радикалы легче реагируют с растущими макрорадикалами, что приводит к понижению средней степени полимеризации образующегося полимера.

Вещество может быть или ингибитором, или замедлителем в зависимости от природы полимеризующегося мономера. Так, бен-

зохинон, ингибирующий полимеризацию стирола, является замедлителем для метилметакрилата.

Если при добавлении какого-либо вещества к полимеризуемому мономеру скорость образования неактивных радикалов или скорость обрыва кинетической цепи значительно больше скорости роста цепи, то добавленное вещество является ингибитором. До тех пор, пока ингибитор не израсходуется, полимеризация не происходит, но после исчерпания ингибитора она начнет протекать с такой же скоростью, как и без него (рис. III-9, *а*). Время от момента внесения ингибитора в мономер до начала полимеризации называют индукционным периодом $t_{инд}$, который прямо пропорционален концентрации ингибитора.

Так как одна молекула ингибитора реагирует с одним радикалом, то, зная концентрацию ингибитора и продолжительность индукционного периода, можно определить среднюю скорость образования инициирующих радикалов:

$$w_и t_{инд} = [Инг] \text{ или } w_и = \frac{[Инг]}{t_{инд}}, \quad (III\text{-}51)$$

где [Инг] — концентрация ингибитора.

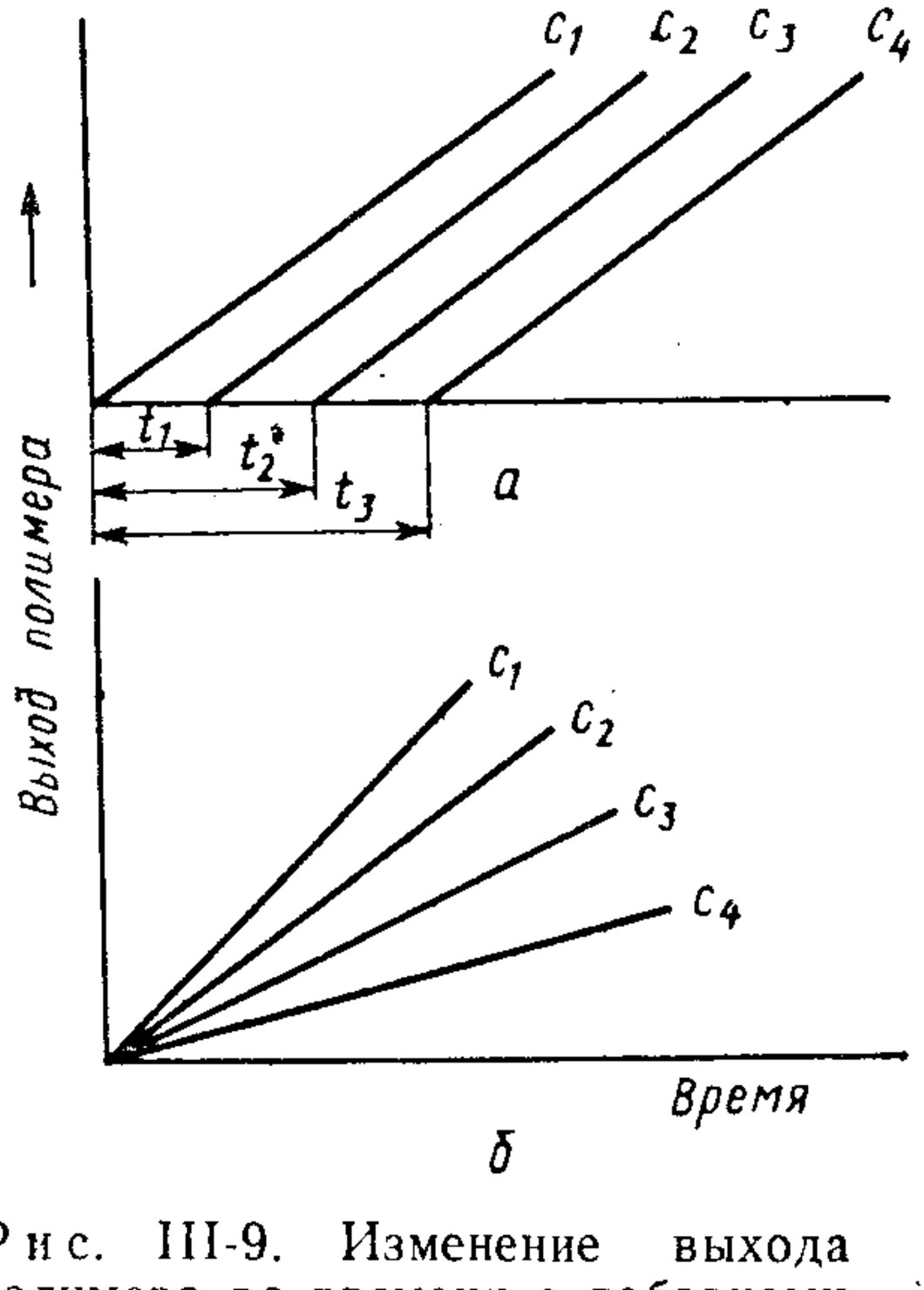


Рис. III-9. Изменение выхода полимера во времени с добавками ингибитора (*а*) и замедлителя (*б*). Концентрация добавок: $c_1 = 0$, $c_2 < c_3 < c_4$

При добавлении замедлителя полимеризации индукционный период отсутствует, но скорость процесса тем меньше, чем выше концентрация замедлителя (рис. III-9, *б*).

В некоторых случаях наблюдается одновременно и ингибирующий, и замедляющий эффект добавленного вещества: это становится очевидным, если после индукционного периода скорость полимеризации оказывается ниже, чем при полимеризации чистого мономера в тех же условиях. Кислород может быть ингибитором (полимеризация стирола в эмульсии в присутствии персульфата калия) или инициатором (полимеризация этилена под высоким давлением, фотополимеризация стирола) — все определяется активностью образующихся при взаимодействии кислорода с инициирующими или растущими радикалами перекисных радикалов:

$$R^\bullet + O_2 \rightarrow ROO^\bullet$$

$$\sim\sim R^\bullet + O_2 \rightarrow \sim\sim ROO^\bullet$$

Перекисные радикалы типа ROO• в зависимости от их активности и природы исходного мономера могут ингибировать полимеризацию или замедлять ее.

Замедлителями полимеризации могут быть и растворители, в которых осуществляют процесс. В промышленности широко используют такие регуляторы полимеризации, как первичные и третичные меркаптаны, дисульфиды и галогенуглеводороды. Эти вещества при взаимодействии с растущими радикалами образуют вторичные радикалы с высокой активностью, участвующие в продолжении кинетической цепи (см. § 4 данной главы); их роль сводится к регулированию молекулярной массы образующихся полимеров.

§ 8. Молекулярно-массовое распределение при радикальной полимеризации

Изменение молекулярной массы в процессе полимеризации имеет сложный характер (см. рис. III-8, *б*); это же в полной мере относится и к молекулярно-массовому распределению (ММР). Сравнительно просто можно оценить ММР на начальной стадии радикальной полимеризации, когда размер образующихся цепей не зависит от степени превращения мономера, а основные кинетические параметры практически постоянны.

Все элементарные стадии радикальной полимеризации (инициирование, рост, обрыв и передача цепи) являются вероятностными. Действительно, образующийся при инициировании радикал может либо с определенной вероятностью q присоединить к себе молекулу мономера, либо с вероятностью $(1-q)$ прекратить рост с помощью обрыва или передачи цепи. Тогда вероятность f_x появления кинетической цепи длиной (степенью полимеризации) x равна:

$$f_x = q^{x-1}(1-q), \tag{III-52}$$

при этом параметр q связан со скоростями реакций роста $w_р$, обрыва $w_о$ и передачи цепи $w_{пер}$ соотношением

$$q = \frac{w_р}{w_о + w_{пер} + w_р}. \tag{III-53}$$

Если обрыв цепи в системе протекает только диспропорционированием, то f_x выражает числовую долю «мертвых» макромолекул. Следовательно, среднечисловая x_n и среднемассовая x_w степени полимеризации равны:

$$x_n = \sum_0^x (f_x x) = \frac{1}{1-q}, \tag{III-54}$$

$$x_w = \sum_0^x (x^2 f_x) \Big/ \sum_0^x (x f_x) = \frac{1+q}{1-q}. \tag{III-55}$$

В случае высоких степеней полимеризации ($x_n \gg 1$ и $q \to 1$) f_x имеет вид

$$f_x = (1-q)\, e^{-(1-q)x}, \tag{III-56}$$

а отношение $x_w/x_n = (1+q)$ при $q \to 1$ будет равно 2.

Уравнение (III-56) отражает наиболее вероятное распределение ММР, называемое также *распределением Флори.*

В случае рекомбинации макрорадикалов аналогичным образом можно получить числовую функцию распределения «мертвых» макромолекул f_x':

$$f_x' = x\,(1-q)^2\, e^{-(1-q)x}, \tag{III-57}$$

$$x_n = \frac{2}{1-q}, \tag{III-58}$$

$$x_w = \frac{2+q}{1-q}. \tag{III-59}$$

Тогда из уравнений (III-58) и (III-59) следует, что при рекомбинационном обрыве цепи и $q \to 1$ отношение $x_w/x_n = 1{,}5$. Если полимерные молекулы образуются в результате различных реакций обрыва (т. е. и диспропорционирования, и рекомбинации), то распределение по размерам находят соответствующим суммированием обеих функций распределения.

Приведенные выше уравнения характеризуют мгновенное распределение, которое формируется в данный момент, соответствующий данной конверсии. Через какой-то промежуток времени изменяются концентрации реагентов, константы элементарных реакций и формирующееся в этот момент времени ММР будет уже другим. В общем случае ММР полимера является суммой «мгновенных» распределений фракций, образованных в различные моменты времени (интервалы концентраций). Формально ММР может быть описано с помощью некоторых аналитических функций: γ-распределения (распределение Шульца), логарифмически нормального распределения (распределение Лансинга — Крамера) или с помощью моментов Q_k-функции распределения по молекулярным массам:

$$Q_k = \sum_{x=1}^{\infty} M_o^k x^k f_n(x), \tag{III-60}$$

$$f_n = \int_0^p f_n' \mathrm{d}p, \tag{III-61}$$

где k — 0, 1, 2, 3 и т. д.; x — степень полимеризации; f_n — накопленная функция распределения; f'_n — мгновенная функция распределения, характеризующая полимер, который образуется в интервале конверсий от p до $p+\Delta p$; p — конверсия.

Первые четыре момента ($k=0$, 1, 2 и 3) имеют простой физический смысл и связаны с экспериментально измеряемыми величинами среднечисловой M_n, среднемассовой M_w и z-средней M_z молекулярных масс соотношениями:

$$Q_0 = p/M_n,\ Q_1 = pM_0,\ Q_2 = pM_w,\ Q_3 = pM_wM_z, \qquad \text{(III-62)}$$

где M_0 — молекулярная масса мономера.

В простейших случаях полимеризации для распределения Шульца и логарифмически нормального распределения получено соответственно:

$$M_z/M_n = 2 - (M_n/M_w), \qquad \text{(III-63)}$$

$$M_w/M_n = M_z/M_w. \qquad \text{(III-64)}$$

Для квазистационарной схемы радикальной полимеризации в аппарате идеального смешения, когда концентрации всех веществ реакционной смеси по объему одинаковы, выведена система дифференциальных уравнений материального баланса [8]. Эта система была преобразована в систему уравнений для моментов, которая имеет следующий вид:

$$\frac{dQ_0}{dp} = \frac{M_0}{\nu}\left(1 - \gamma\frac{k_0Y_0}{\lambda}\right), \qquad \text{(III-65)}$$

$$\frac{dQ_1}{dp} = M_0,$$

$$\frac{dQ_2}{dp} = 2\nu M_0\left(1 + \gamma\frac{k_0Y_0}{\lambda}\right),$$

$$\frac{dQ_3}{dp} = 6\nu^2 M_0\left(1 + 2\gamma\frac{k_0Y_0}{\lambda}\right),$$

где $\nu = \dfrac{k_p[M]}{\lambda}$ — длина кинетической цепи ($\nu \gg 1$); $\lambda = k_M[M] + k_S[S] + k_И[In] + k_0Y_0$, $k_0 = k_{0,д} + k_{0,р}$; Y_0 — средняя концентрация радикалов; $k_{0,д}$ и $k_{0,р}$ — константы скорости обрыва цепи диспропорционированием и рекомбинацией; $\gamma = k_{0,р}/(k_{0,р} + k_{0,д})$; k_M, k_S, $k_И$ — константы скорости передачи цепи на мономер, агент передачи и инициатор соответственно.

Система дифференциальных уравнений (III-65) для моментов позволяет рассчитать значения M_n, M_w и M_Z, если известны константы скоростей элементарных реакций и концентраций реагентов. Эта система связывает изменение моментов ММР разной степени усреднения с глубиной превращения мономера при радикальной полимеризации. Как видно из соотношений (III-65), характер и скорость изменения моментов распределения определяется соотношением констант скоростей элементарных реакций и доли реакции рекомбинационного бирадикального обрыва.

В случае обрыва цепи путем диспропорционирования ($\gamma=0$) система уравнений (III-65) приобретает более простой вид *:

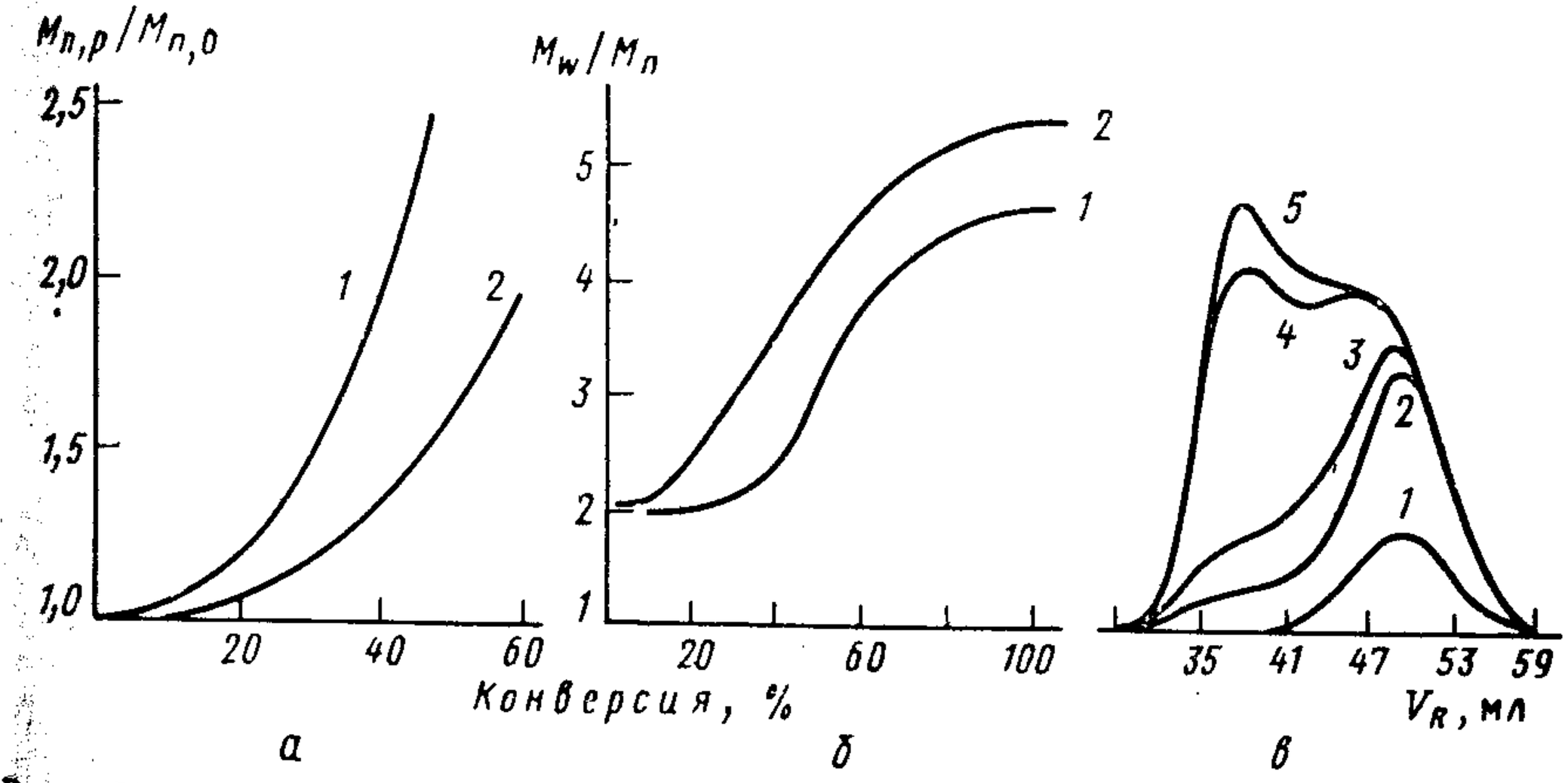
$$\frac{dQ_0}{dp} = \frac{M_0}{\nu}; \quad \frac{dQ_2}{dp} = 2\nu M_0; \quad \frac{dQ_3}{dp} = 6\nu^2 M_0. \qquad \text{(III-66)}$$

При обрыве цепи рекомбинацией двух радикалов ($\gamma=0{,}5$) уравнения (III-65) могут быть записаны следующим образом:

$$\frac{dQ_0}{dp} = \frac{M_0}{\nu}\left(1 - \frac{k_{o,p}Y_0}{\lambda}\right),$$

$$\frac{dQ_2}{dp} = 2\nu M_0\left(\frac{k_{o,p}Y_0}{\nu}\right), \qquad \text{(III-67)}$$

$$\frac{dQ_3}{dp} = 6\nu^2 M_0\left(1 + 2\frac{k_{o,p}Y_0}{\lambda}\right).$$



а б в

Рис. III-10. Зависимость $M_{n,p}/M_{n,0}$ (*а*) и M_w/M_n (*б*) от конверсии, а также изменение кривых ГПХ (*в*) в процессе полимеризации метилметакрилата в массе при 70° (1*а*, 1*б*, *в*) и 90° (2*а*, 2*б*). Инициатор — динитрил азодиизомасляной кислоты. $M_{n,p}$ и $M_{n,0}$ — среднечисловые молекулярные массы при конверсии p и $p\to 0$ (в начале полимеризации); *в* — значения конверсии, %: *1* — 12; *2* — 38; *3* — 48; *4* — 83; *5* — 90

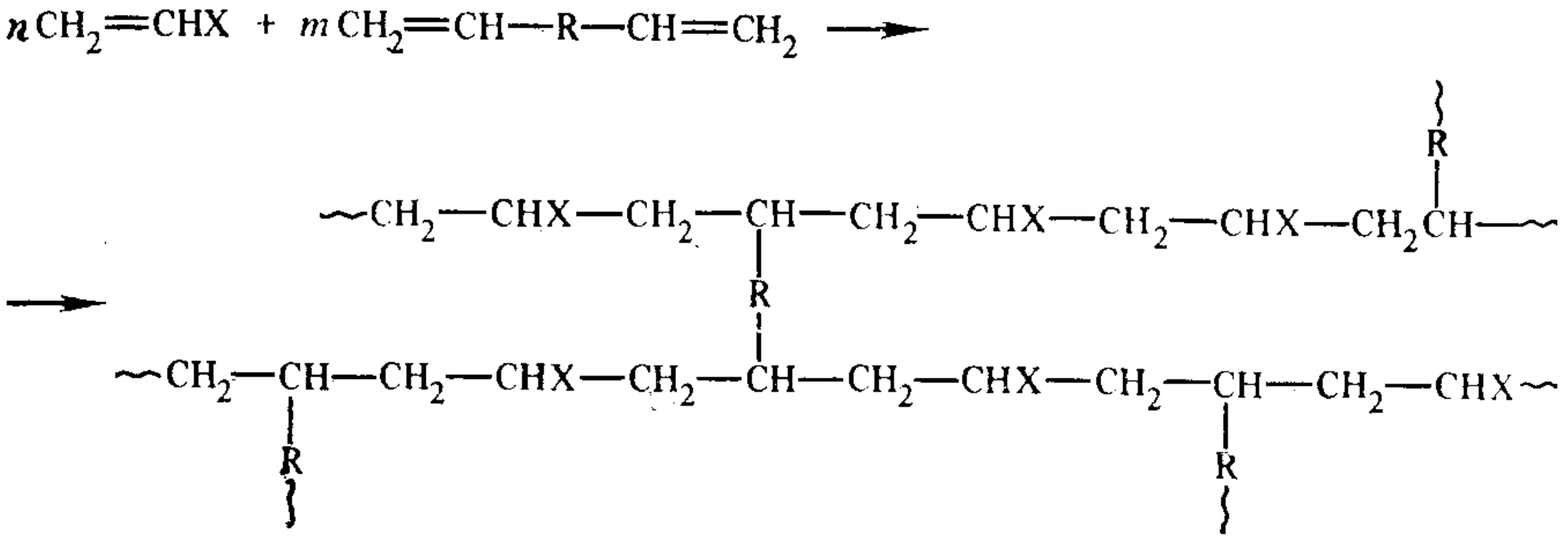
Системы уравнений (III-66) и (III-67) позволяют, если известны конверсия и изменение с ней моментов ММР (все эти параметры могут быть определены экспериментально), рассчитать константы элементарных химических реакций в процессе радикальной полимеризации и проследить их изменение с конверсией, что бывает трудно осуществить при обычном кинетическом анализе. Приведенные в качестве примера на рис. III-10 изменения молекуляр-

* Производная первого момента dQ_1/dp исключена из систем (III-66) и (III-67), так как она не зависит от ν и λ.

ных масс и ММР полиметилметакрилата свидетельствуют как об увеличении молекулярной массы с ростом степени превращения, так и значительном повышении коэффициента полидисперсности M_w/M_n. С ростом конверсии часто наблюдается и переход от унимодального ММР к бимодальному (рис. III-10, *в*), причем второй максимум к концу процесса полимеризации метилметакрилата становится основным, определяющим общее ММР.

§ 9. Полимеризация мономеров с двумя и более ненасыщенными связями

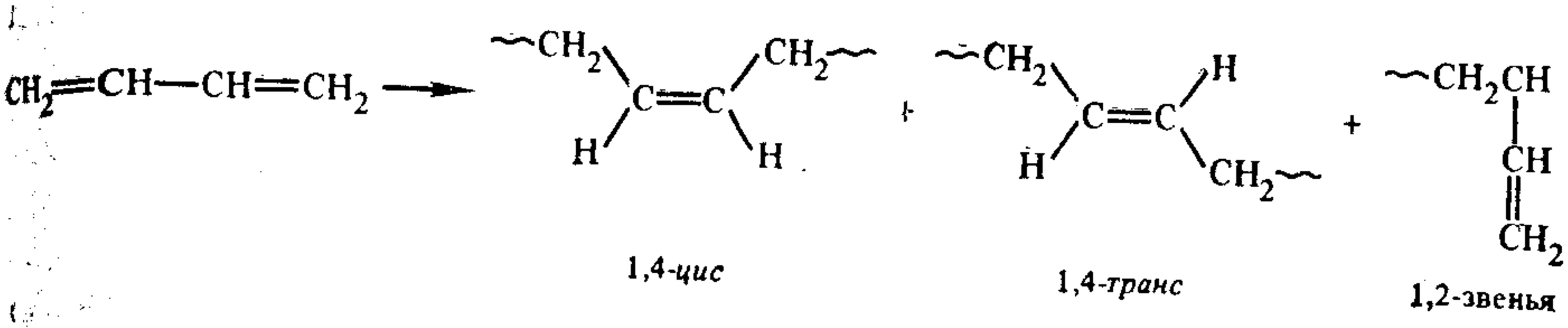
При полимеризации мономеров с одной ненасыщенной связью или сопряженных диенов (бутадиен, изопрен, хлоропрен) образуются линейные полимеры (в случае отсутствия реакций передачи цепи на полимер). Если же исходный мономер содержит две двойные связи или более, способные реагировать независимо друг от друга, то при полимеризации такого мономера или его совместной полимеризации с мономером, содержащим одну двойную связь, будут образовываться полимеры пространственного или сетчатого строения (их называют также трехмерными или сшитыми). В общем случае схему образования трехмерного полимера можно представить в следующем виде:



Ненасыщенных соединений с двумя и более изолированными двойными связями известно много. К ним относятся ди- и поливинильные соединения ароматических углеводородов (*о*-, *м*- и *п*-дивинилбензолы, 4,4′-дивинилдифенил, 1, 3, 5-тривинилбензол), эфиры многоатомных спиртов и ненасыщенных карбоновых кислот (диметакриловые эфиры этиленгликоля, диэтиленгликоля или триэтиленгликоля, тетраметакриловый эфир пентаэритрита), эфиры ненасыщенных спиртов и поликарбоновых кислот (дивиниловый эфир себациновой кислоты, диаллиловый эфир адипиновой кислоты) и другие соединения аналогичного типа.

Полимеры трехмерного строения образуются также на основе линейных полимеров, содержащих ненасыщенные связи в основной цепи или в составе боковых радикалов. Указанные двойные связи

могут полимеризоваться в более жестких условиях, чем те, в которых происходило образование основного линейного полимера. Так, радикальная полимеризация бутадиена-1,3 может происходить в интервале температур от —20 до 140° с образованием в составе основной цепи трех типов основных звеньев:



1,4-*цис* 1,4-*транс* 1,2-звенья

Относительное содержание этих звеньев зависит от температуры полимеризации, особенно соотношение 1,4-цис и 1,4-транс-звеньев:

T, °C	—20	—10	20	100	175	233
Содержание звеньев, %:						
1,4-цис	6	9	22	28	37	43
1,4-транс	77	74	58	51	43	39
1,2-звенья	17	17	20	21	20	18

Двойные связи в основной или боковых цепях полибутадиена примерно в 100—150 раз менее активны в радикальной полимеризации и образование полимеров трехмерного строения на основе полибутадиена (сшивание, вулканизация) происходит в более жестких условиях при температуре выше 150° в присутствии специальных вулканизующих веществ (чаще всего серы и ее соединений).

Реакционноспособные двойные связи могут входить и в состав гетероцепных полимеров, например, как в случае полиэфиров фумаровой или малеиновой кислот. Образование трехмерных полимеров в результате реакций линейных полимеров с участием двойных связей в основных или боковых цепях подчиняется закону случая.

Обозначим: α — доля основных звеньев, которые могут принимать участие в образовании поперечных связей между линейными цепями; $\bar{x}$ — средняя степень полимеризации, а p — степень завершенности реакции. Функциональность макромолекулы тогда будет равна αp; степень завершенности реакции p представляет собой долю реакционноспособных групп, прореагировавших с образованием поперечных связей, от общего числа групп.

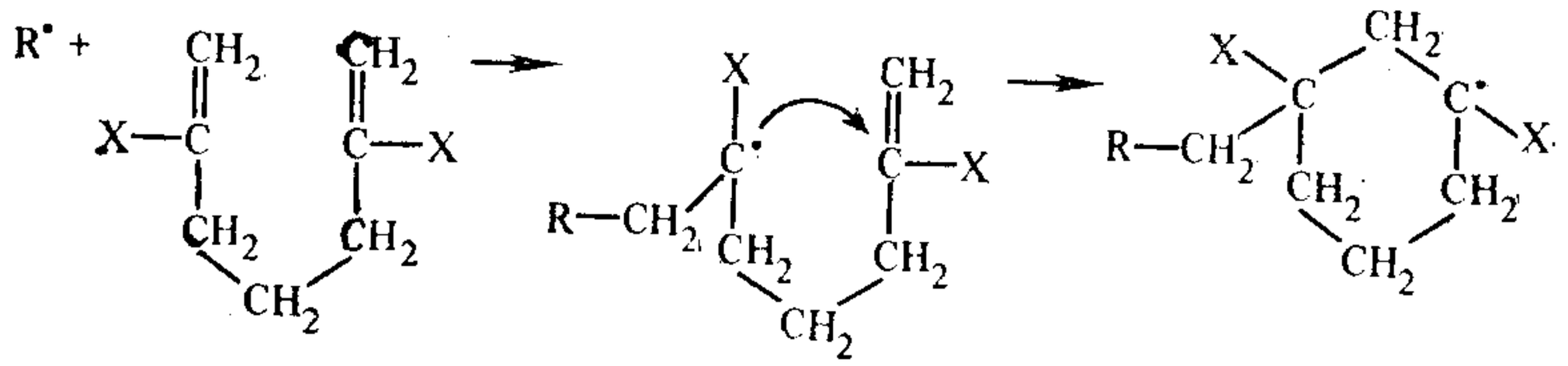
Образование полимера трехмерного строения с минимальным числом поперечных связей приводит к потере полимером растворимости — полимер переходит в так называемое гелеобразное состояние, в гель. Образование геля происходит тогда, когда на каждую линейную макромолекулу исходного полимера сформируется одна поперечная связь. Степень завершенности реакции, при ко-

торой в системе появляется гель трехмерного полимера (независимо от того, происходит ли полимеризация мономера с двумя или более ненасыщенными связями или образование поперечных связей в линейном полимере), называют критической степенью завершенности $p_{кр}$ или точкой гелеобразования. Следовательно, гель образуется при достижении условия

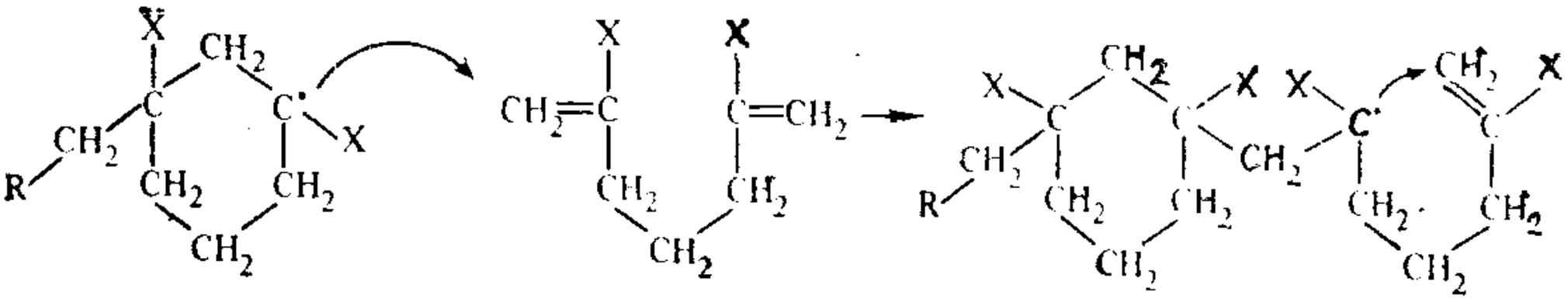
$$\alpha p_{кр} \bar{x} = 1. \qquad \text{(III-68)}$$

Параметры, характеризующие строение полимерных сеток, рассмотрены в гл. 1, § 2. Следует отметить, что степень завершенности реакции при структурировании линейного полимера никогда не достигает единицы, так как часть реакционноспособных групп оказывается внутри «ячеек» образовавшейся сетчатой структуры и не может взаимодействовать с другими группами вследствие диффузионных ограничений, накладываемых трехмерной сеткой.

Циклическая полимеризация. Образование нерастворимых и неплавких полимеров при радикальной полимеризации ненасыщенных соединений, содержащих $\geqslant 2$ изолированных двойных связей, происходит не всегда. В случае некоторых мономеров с двумя изолированными двойными связями, особенно при полимеризации в растворе, практически при полной завершенности реакции по ненасыщенным связям удается получить растворимые в органических растворителях полимеры. Например, при полимеризации α,α'-дизамещенных производных гептадиена-1,6 процесс протекает по схеме циклополимеризации:



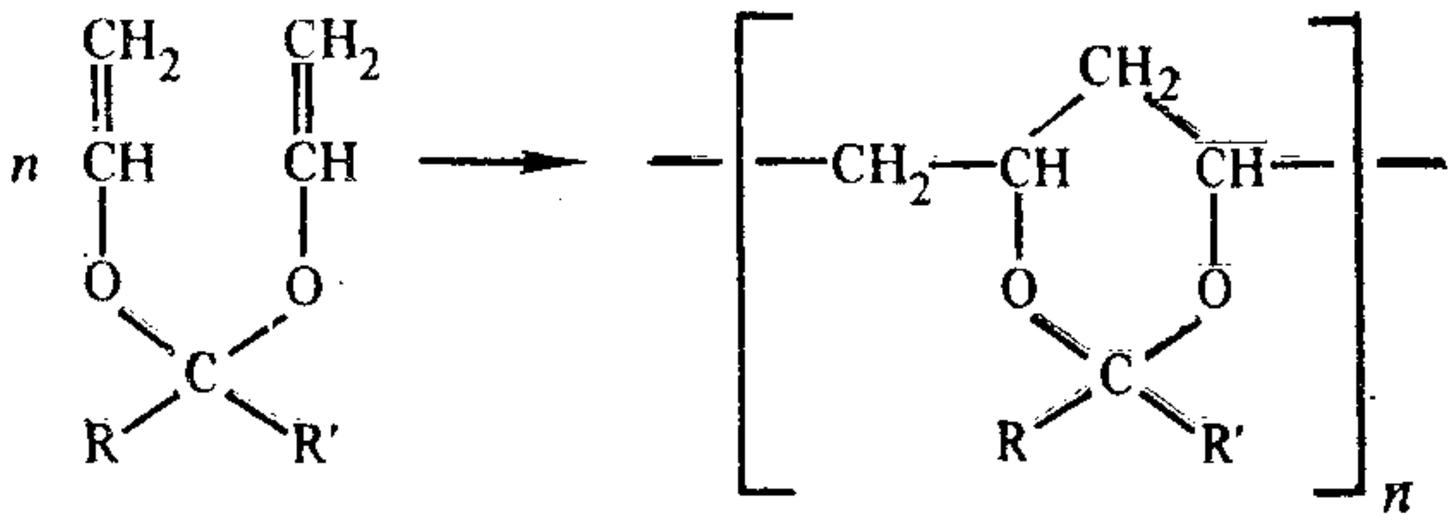
Циклический радикал реагирует со следующей молекулой диена:



В результате последовательного внутримолекулярного замыкания цикла при взаимодействии радикала с новыми молекулами мономера образуется линейный полимер, макромолекулы которого построены из соединенных метиленовыми мостиками алифатических циклов, причем этих циклов в составе исходного мономера не было.

К полимеризации с образованием циклов в структуре макро-

молекул способны также дивинилацетали (R=H, R′—органический радикал), дивинилкетали (R и R′—органические радикалы):



Полимеры с циклами в цепи можно синтезировать на основе диаллильных производных четвертичного аммония $(CH_2{=}CHCH_2)_2\overset{+}{N}(R)R'\cdot Br^-$, а также элементорганических диаллильных соединений $(CH_2{=}CHCH_2)M(R'')R'''$, где M—фосфор, кремний, германий, олово.

Как видно из приведенных примеров, образование циклоцепных полимеров на основе диенов происходит, если при этом формируются ненапряженные 6-членные циклы.

Образование циклических структур возможно и в составе трехмерных полимеров: главным признаком этого будет являться превышение экспериментально определенных значений $p_{кр}$ над вычисленными по уравнению (III-68). Следует также отметить, что в большинстве случаев циклополимеризации всегда образуется некоторая доля трехмерного сетчатого полимера.

§ 10. Радикальная полимеризация в массе, в растворе и в суспензии

По фазовому состоянию реакционных систем, в которых осуществляют полимеризацию мономера по радикальному механизму, процессы разделяют на гомогенные и гетерогенные.

Гомогенная полимеризация может протекать в массе мономера (без растворителя) или в растворителе, при этом выделения полимера из реакционной системы не происходит, на всех стадиях она остается гомогенной. Рассмотренные выше кинетические термодинамические и другие закономерности относились к гомогенной радикальной полимеризации. В ряде случаев при гомогенной полимеризации некоторых мономеров по мере протекания процесса наблюдается постепенное выпадение полимера в отдельную фазу из раствора в мономере или в растворителе и система формально становится гетерогенной; однако, учитывая характер начальных стадий, такие процессы относят к гомогенным.

Гетерогенную полимеризацию осуществляют двумя основными способами — в суспензии и в эмульсии, причем эмульсионная полимеризация является одним из основных способов получения крупнотоннажных промышленных полимеров (каучуки, поливинилхлорид, полистирол, акриловые полимеры и др.). Основные зако-

номерности эмульсионной полимеризации рассмотрим в § 11 настоящей главы.

Полимеризация в массе (в блоке)— простейший способ полимеризации чистого мономера, при котором не происходит загрязнения образующегося полимера побочными продуктами. Однако вследствие сильного повышения вязкости реакционной системы уже на ранних стадиях процесса и его экзотермичности, а также из-за автоускорения (гель-эффект) сильно затруднен отвод теплоты из зоны реакции. В результате даже при незначительном объеме полимеризуемого мономера могут возникать локальные перегревы, которые приводят к деструкции полимера, его потемнению и изменению других свойств. Кроме того, возрастает роль реакций передачи цепи на полимер, что вместе с деструктивными процессами способствует формированию более широкого молекулярно-массового распределения.

Поэтому полимеризацию в массе применяют ограниченно при полимеризации этилена, стирола и метилметакрилата. Так, полимеризацию этилена под давлением 100—300 МПа и температуре 190—250° проводят в реакторах трубчатого типа с конверсией мономера за один цикл 18—20%.

При полимеризации стирола и метилметакрилата отвод теплоты осуществляют в две стадии: сначала при обычных условиях (80°) проводят полимеризацию мономеров в массе до степени превращения в полимер 20—40%, получая форполимер — раствор полимера в мономере. В случае полистирола вторую стадию проводят в колоннах непрерывного действия с постепенным повышением температуры сверху вниз и выгрузкой готового полимера снизу; конверсия при этом достигает 98—100%. Частично заполимеризованный метилметакрилат заливают в формы и полимеризуют с постепенным повышением температуры, получая изделия заданной формы.

Полимеризация в растворе позволяет устранить главный недостаток блочной полимеризации — местные перегревы, поскольку выделяющаяся теплота идет на нагревание и частичное испарение растворителя, а также легче отводится вследствие лучшего перемешивания менее вязкой реакционной массы.

Так как средняя степень полимеризации образующегося полимера пропорциональна концентрации мономера [см. уравнения (III-22) и (III-23)]:

$$\bar{x} = \frac{k}{k_и} \frac{[M]}{[In]^{0,5}},$$

а при разбавлении растворителем величина [M] уменьшается, то при полимеризации в растворе следует ожидать образования полимера с меньшей молекулярной массой, чем при осуществлении процесса в массе. Одновременно падает и скорость полимеризации [см. уравнение (III-16)].

При полимеризации в растворе средняя степень полимеризации может уменьшаться вследствие передачи цепи через растворитель (см. § 4 данной главы).

Полимеризацию в растворе по радикальному механизму в промышленности используют для синтеза поливинилацетата, для полимеризации акрилонитрила в N,N-диметилформамиде или водных растворах некоторых солей (роданидов). Основной причиной, сдерживающей применение полимеризации в растворе (кроме отмеченных выше), является необходимость использования растворителей (часто высокой чистоты) и их регенерации, а также затруднения, возникающие при выделении полимера из раствора.

Суспензионная полимеризация (гранульная, бисерная)— разновидность гетерогенной полимеризации в массе. В этом случае мономер с растворенным в нем инициатором диспергируют в воде в виде мелких капель диаметром 0,01—0,5 см, стабилизируя их введением в воду стабилизатора (поливиниловый спирт, желатин, метилцеллюлоза, каолин, силикат магния, гидроксид алюминия и т. п.).

При полимеризации в суспензии каждую каплю мономера можно рассматривать как изолированный микроблок, из которого теплота легко отводится к дисперсионной среде. Это позволяет проводить полимеризацию больших объемов мономера в одном реакционном аппарате. Основные кинетические и термодинамические закономерности суспензионной полимеризации те же, что и при полимеризации в массе.

К недостаткам суспензионной полимеризации относятся загрязнение полимера остатками стабилизатора и необходимость промывки и сушки гранул образовавшегося полимера.

§ 11. Эмульсионная полимеризация

Наиболее распространенным промышленным методом синтеза полимеров радикальной полимеризацией является эмульсионная полимеризация, имеющая следующие преимущества перед блочным или суспензионным процессами:

— большая скорость процесса;

— возможность его проведения при более низкой температуре;

— более высокая молекулярная масса образующегося полимера;

— более узкое ММР.

В наиболее простом случае реакционная система в эмульсионной полимеризации содержит дисперсионную среду (обычно вода), мономер (30—60% от массы дисперсионной среды), эмульгатор (поверхностно-активное вещество) и инициатор радикальной полимеризации. В эмульсионной полимеризации кроме указанных основных компонентов могут быть также использованы регуляторы

и буферные вещества для поддержания постоянным значения pH среды.

Наиболее часто в качестве эмульгаторов используют соли щелочных металлов и жирных кислот (мыла), а также соли ароматических и алифатических сульфокислот. Кроме указанных ионогенных ПАВ в эмульсионной полимеризации применяют также

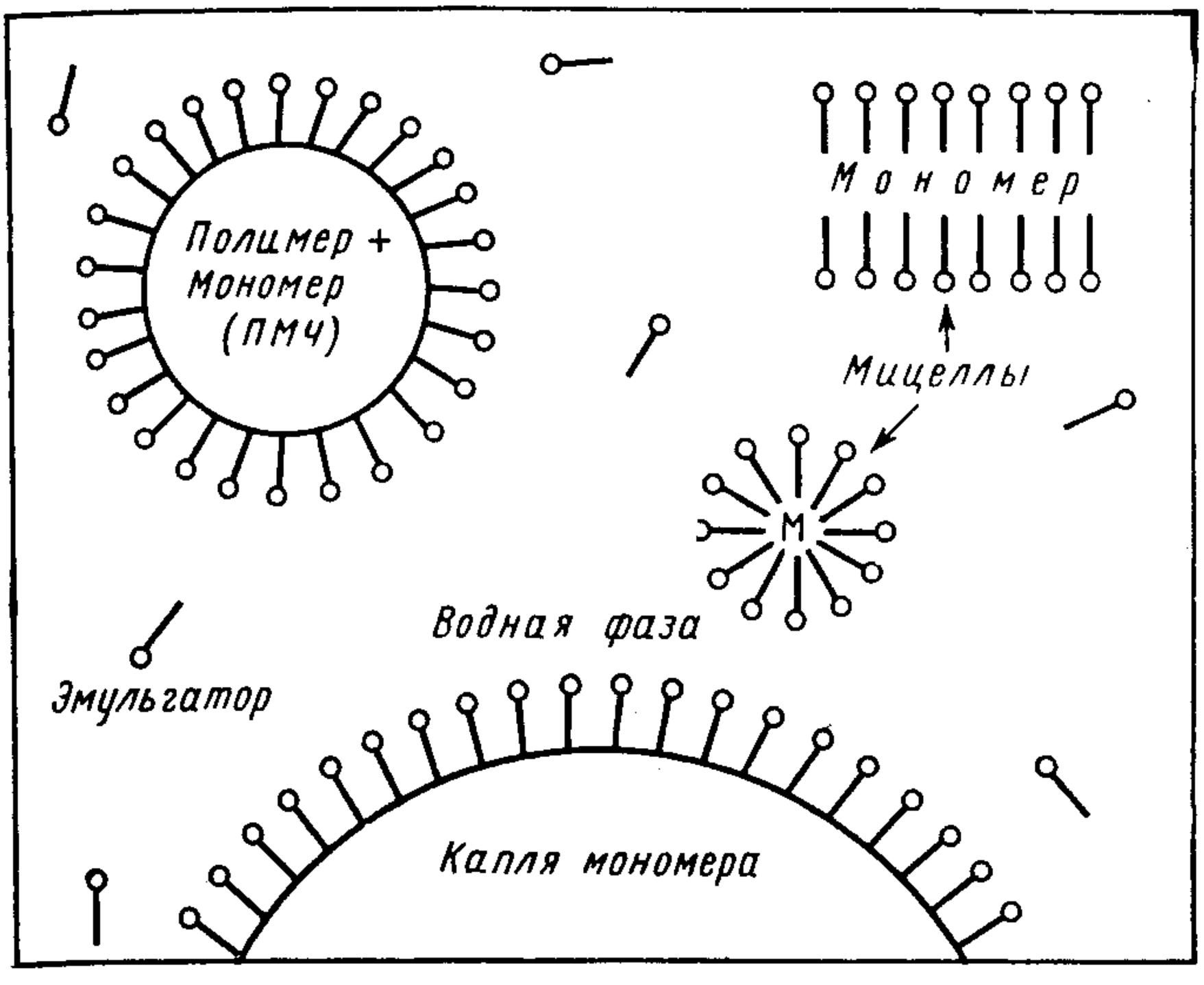


Рис. III-11. Схематическое изображение эмульсионной полимеризующейся системы

неионогенные эмульгаторы — высшие спирты, оксиэтилированные спирты или алкилфенолы. Эмульгаторы частично растворимы в воде, но выше некоторой критической концентрации (критическая концентрация мицеллообразования — ККМ) они образуют мицеллы — агрегаты молекул эмульгатора сферической или чаще стержнеобразной формы (рис. III-11). Внутренняя часть мицелл образована гидрофобными углеводородными фрагментами молекул эмульгатора, а наружная — гидрофильными. Обычно количество эмульгатора составляет 1—5% от массы мономера.

При использовании нерастворимого в воде или мало в ней растворимого мономера последний находится в реакционной среде в виде капель размером 1—10 мкм, в то время как средний размер исходных мицелл эмульгатора находится в пределах 0,01—0,10 мкм, причем он зависит от количества ПАВ: с увеличением доли эмульгатора в системе увеличивается число мицелл меньшего размера, т. е. возрастает их удельная поверхность.

После введения в систему вода — эмульгатор водонерастворимого мономера некоторая часть его проникает во внутреннюю, гид-

рофобную область мицелл; это было доказано экспериментально — размер мицелл после введения мономера увеличивался. Тем не менее большая часть мономера в реакционной системе остается в виде капель.

В обычной эмульсионной полимеризационной системе концентрация мицелл составляет порядка 10^{18} частиц в 1 мл, в то время как число капель мономера — 10^{10}—10^{11} в 1 мл. Приведенные цифры подтверждают тот факт, что мицеллы имеют значительно большую удельную поверхность, нежели капли диспергированного мономера.

Чаще для эмульсионной полимеризации применяют инициаторы, растворимые в воде (пероксид водорода, персульфаты натрия, калия, аммония и др.). Так как концентрация мономера в воде мала, то можно исключить вероятность протекания полимеризации в водной фазе, где преимущественно образуются инициирующие радикалы. Невозможна полимеризация и в каплях мономера, в котором нерастворим инициатор (если выделить из эмульсионной системы на какой-то промежуточной стадии капельки мономера, то полимера в них практически не обнаруживается).

В эмульсионных системах полимеризация идет практически только в мицеллах, содержащих мономер: инициирующие радикалы из водной фазы проникают в мицеллы, где и начинается рост цепи. По мере протекания полимеризации высокая концентрация мономера в мицеллах поддерживается за счет его диффузии из капель, при этом размер мицелл постоянно увеличивается. Схема эмульсионной полимеризующейся системы, изображенная на рис. III-11, содержит три вида частиц: исходные мицеллы, содержащие мономер в гидрофобной части, но не полимеризующиеся по тем или иным причинам (неактивные мицеллы); мицеллы, в которых происходит полимеризация и которые растут, представляя собой стабилизированные эмульгатором набухшие в мономере частицы полимера; капли мономера.

Полимеризующаяся эмульсионная система в ходе процесса претерпевает существенные изменения. Как правило, полимеризация инициируется лишь в малой части мицелл, присутствующих в реакционной смеси ($\sim 0{,}1\%$). По мере полимеризации активные мицеллы растут и, увеличиваясь в размере, «захватывают» на свою поверхность все больше и больше молекул эмульгатора из раствора, понижают его концентрацию ниже ККМ и способствуют растворению неактивных мицелл. При степени превращения 2—15% (в зависимости от природы мономера, эмульгатора, инициатора) размер активных мицелл становится существенно больше размера исходных мицелл; поэтому первые обычно называют не мицеллами, а полимерно-мономерными частицами (ПМЧ); причем число ПМЧ в процессе не изменяется. При конверсии 50—80% капельки мономера полностью исчезают, а еще не прореагировавший мономер содержится в ПМЧ. Обычно размер ПМЧ на заверша-

ющих стадиях эмульсионной полимеризации составляет 0,05—0,20 мкм, т. е. по размеру они занимают промежуточное положение между исходными мицеллами и капельками мономера.

Кинетика эмульсионной полимеризации. После исчезновения мицеллярного эмульгатора, т. е. после практически полной его адсорбции поверхностью ПМЧ, образование новых частиц в системе прекращается. Начиная с этого момента, скорость эмульсионной полимеризации становится постоянной, поскольку скорость диффузии мономера из капель в ПМЧ значительно превышает скорость его полимеризации в тех же частицах. В стационарном периоде эмульсионной полимеризации число ПМЧ составляет 10^{13}—10^{15} частиц в 1 мл. Постоянство числа частиц в системе — первая предпосылка, которая была положена Смитом и Эвартом в основу предложенной ими количественной теории эмульсионной полимеризации.

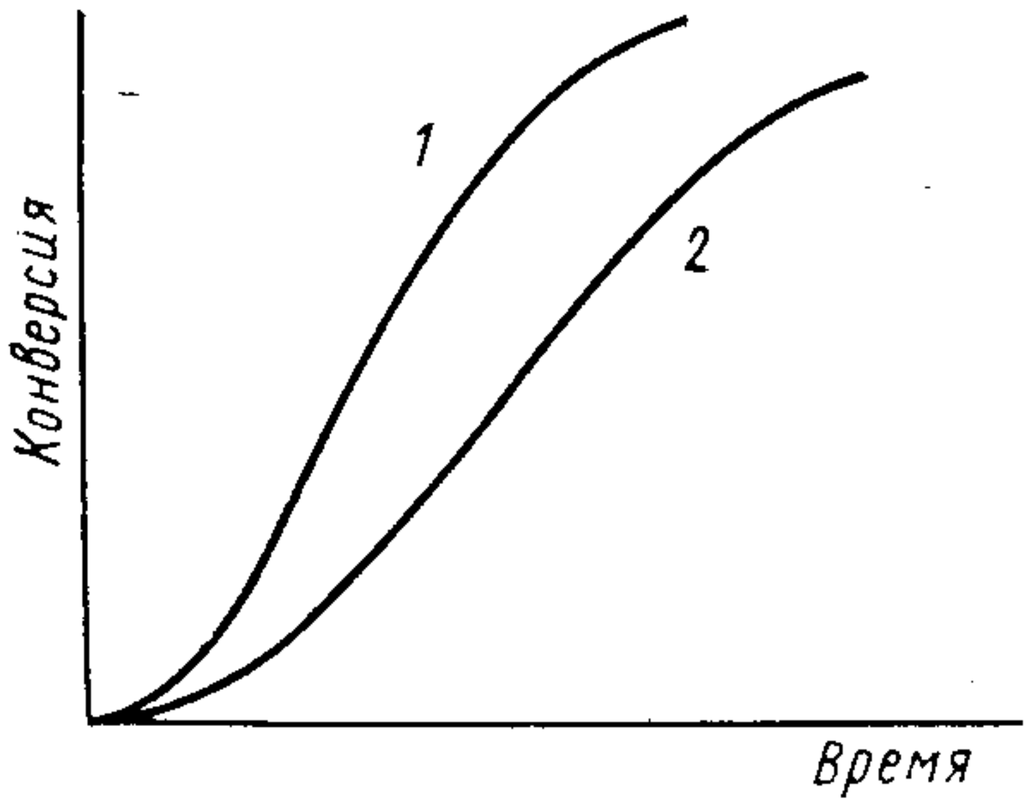


Рис. III-12. Зависимость степени превращения мономера в полимер в процессе эмульсионной полимеризации. Концентрация эмульгатора для кривой *2* ниже, чем для кривой *1*

Вторая предпосылка — нахождение в каждой ПМЧ не более одного радикала. Действительно, если в ПМЧ, где уже имеется один растущий радикал, попадает новый инициирующий радикал, то немедленно (вследствие их высокой активности) происходит бимолекулярный обрыв и данная ПМЧ оказывается неактивной до попадания в нее из водной фазы нового инициирующего радикала. Приняв среднюю концентрацию ПМЧ 10^{14} в 1 мл, а скорость инициирования $w_и \sim 10^{13}$ радикалов/(мл·с), можно вычислить, что радикал диффундирует в ПМЧ в среднем 1 раз в каждые 10 с. При попадании инициирующего радикала в ПМЧ идет рост цепи (если в ней не было растущего радикала) или ее обрыв (если в ПМЧ уже был растущий радикал). Такие циклы — активация и дезактивация ПМЧ — проходят в течение всего процесса эмульсионной полимеризации до исчерпания мономера.

Из изложенного следует, что в любой произвольный момент времени половина частиц активна (в них идет полимеризация), а вторая половина — неактивна. Следовательно, скорость полимеризации (скорость роста цепи) в частице можно в соответствии с уравнением (III-8) записать

$$w_p' = k_p [M], \qquad (III\text{-}69)$$

где [M] — концентрация мономера в частице.

С учетом того, что рост идет только в половине имеющихся в системе частиц N и $w = w_p'$, общую скорость эмульсионной полимеризации можно представить в виде следующего уравнения:

$$w = \frac{k_p N [M]}{2} . \qquad \text{(III-70)}$$

Как видно, скорость полимеризации непосредственно зависит от числа ПМЧ в системе, но не зависит от скорости инициирования: повышение $w_и$ просто приводит к увеличению скорости чередования в каждой частице активных и неактивных периодов. Уравнение (III-70) показывает, что скорость полимеризации постоянна при постоянной концентрации эмульгатора, однако она изменяется при варьировании количества ПАВ (рис. III-12). С увеличением концентрации эмульгатора скорость полимеризации повышается, что обусловлено повышением числа частиц в системе; после достижения постоянства N скорость полимеризации также остается постоянной. Увеличение скорости полимеризации на начальной стадии связано с ростом числа частиц, а понижение на конечной — с уменьшением концентрации мономера.

Среднечисловую степень полимеризации в эмульсионном процессе можно вычислить при анализе реакции в изолированной ПМЧ. Скорость ρ, с которой первичный радикал проникает в частицу, равна

$$\rho = \frac{w_и}{N} . \qquad \text{(III-71)}$$

Тогда степень полимеризации $\bar{x}_n$ представляет отношение скорости роста полимерной цепи в частице [уравнение (III-69)] к скорости проникновения первичных радикалов в полимерную частицу [уравнение (III-71)]. Следовательно,

$$\bar{x}_n = \frac{w_p'}{\rho} \text{ или } \bar{x}_n = \frac{k_p [M] N}{w_и} . \qquad \text{(III-72)}$$

Степень полимеризации в эмульсионном процессе совпадает с длиной кинетической цепи, так как обрыв хотя и является бимолекулярным, но существенно не влияет на длину образующейся цепи вследствие низкомолекулярной природы диффундирующего в частицу первичного радикала. Как и скорость полимеризации, степень полимеризации пропорциональна числу частиц, но в отличие от нее $\bar{x}_n$ зависит еще и от скорости инициирования. При сопоставлении уравнений (III-70) и (III-72) с соответствующими зависимостями для гомогенной радикальной полимеризации [уравнения (III-16) и (III-22) или (III-23)] можно отметить следующие существенные различия этих процессов. При гомогенной полимеризации общую скорость процесса можно повысить путем увеличения скорости инициирования, правда, при этом будет образовы-

ваться полимер меньшей молекулярной массы. В эмульсионной полимеризации скорость процесса и длину образующихся макромолекул можно увеличивать при постоянной скорости инициирования повышением числа частиц в системе. Смит и Эварт вывели соотношение, связывающее число частиц с концентрацией эмульгатора в мицеллах [Э] и скоростью образования радикалов:

$$N = k\left(\frac{w_и}{\mu}\right)^{2/5}(a_п[Э])^{3/5}, \qquad \text{(III-73)}$$

где k — константа, изменяющаяся в пределах 0,37—0,53; μ — скорость увеличения объема полимерной частицы (рассчитывается из скорости роста и геометрии частицы); $a_п$ — пограничная поверхность, занятая молекулами эмульгатора в мицеллах.

Из сопоставления уравнений (III-73) с (III-70) и (III-72) следует, что скорость полимеризации зависит от скорости образования радикалов в степени 2/5 и от концентрации эмульгатора в степени 3/5. Однако зависимость общей скорости эмульсионной полимеризации от скорости инициирования является косвенной и не противоречит сделанному выше выводу о независимости w от $w_и$. Просто повышение скорости инициирования приводит к увеличению числа ПМЧ (в большем числе мицелл начинается рост цепей) и как следствие — росту общей скорости процесса. Но как только в системе установилась постоянная концентрация частиц (N=const), скорость полимеризации также становится постоянной, хотя скорость образования радикалов при этом может меняться в значительных пределах.

Если в эмульсионной системе присутствует передатчик цепи S, то среднечисловую степень полимеризации определяют по модифицированному уравнению (III-72):

$$\bar{x}_n = k_p[M]\left(\frac{w_и}{R} + k_S[S]\right)^{-1}, \qquad \text{(III-74)}$$

где k_S — константа скорости передачи цепи; [S] — концентрация агента передачи цепи.

Как следует из уравнения (III-72), с ростом концентрации эмульгатора $\bar{x}_n$ повышается, так как возрастает число частиц N.

Одновременно наблюдается тенденция к повышению молекулярной массы с ростом конверсии, особенно при высоких концентрациях эмульгатора.

Некоторые особенности эмульсионной полимеризации. При полимеризации в водных эмульсиях гидрофобных мономеров используют водорастворимые инициаторы; кроме указанных выше персульфатов и H_2O_2 применяют также частично растворимые в воде перекиси, гидроперекиси и азодинитрилы (перекись янтарной кислоты, гидроперекись *трет*-бутила, *изо*-ди-2-метил-4-карбоксибутиронитрил). Часто эмульсионную полимеризацию осуществляют в

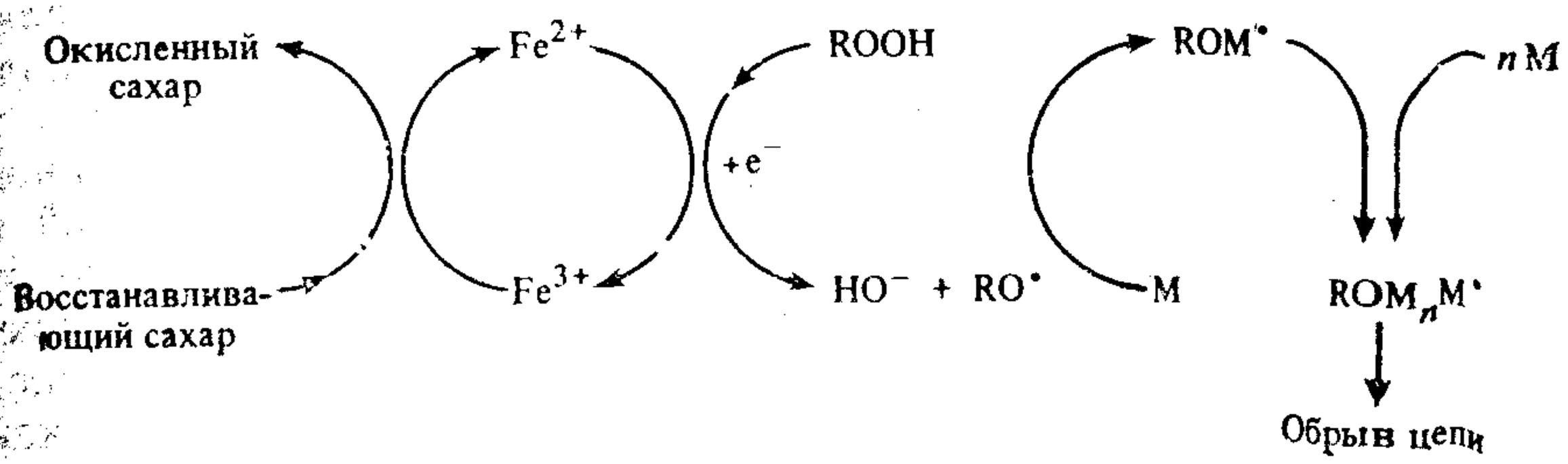
присутствии окислительно-восстановительных систем, состоящих из персульфата и соли двухвалентного железа:

$$S_2O_8^{2-} + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + SO_4^{2-} + SO_4^{\bullet -}$$

или гидроперекиси и той же соли:

$$ROOH + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + HO^- + RO^\bullet$$

Для предотвращения загрязнения полимера солями железа их используют в небольших количествах, вводя в систему восстановитель (обычно сахара — глюкозу или фруктозу), роль которого сводится к обратному переводу трехвалентного железа в двухвалентное. Схему инициирования в этом случае можно представить следующим образом:



Инициирование окислительно-восстановительными системами позволяет проводить полимеризацию при более низких температурах, что особенно важно для термически лабильных мономеров.

Иногда для инициирования эмульсионной полимеризации используют инициаторы, растворимые в мономере (так называемые маслорастворимые),— обычно гидроперекиси. Хотя при разложении таких инициаторов внутри частицы образуются два радикала, закономерности оказываются близкими к таковым для водорастворимых инициаторов, когда предполагается наличие в ПМЧ только одного радикала. Причина наличия одного радикала в частице при инициировании маслорастворимыми инициаторами пока не ясна. Полагают, что это обусловлено диффузией одного из них из частицы; это наиболее вероятно, когда один из этих радикалов является гидроксильным. Возможно, этот процесс облегчается разложением инициатора на границе раздела ПМЧ — вода.

В некоторых случаях возможна эмульсионная полимеризация без эмульгатора: образующиеся в водной фазе инициирующие радикалы реагируют с содержащимся в воде мономером с образованием выполняющих роль ПАВ олигомеров (так протекает безэмульгаторная гетерофазная полимеризация стирола, винилацетата, метилакрилата и др.).

В связи с высокой концентрацией мономера в ПМЧ на стационарном участке процесса значения констант роста цепи при полимеризации в эмульсии и в блоке близки между собой. Ниже в

качестве примера сопоставлены значения констант роста некоторых мономеров при полимеризации в массе и в эмульсии при 60°:

Мономер	Винил-ацетат	Винил-хлорид	Метил-метакрилат	Стирол	Бутадиен
$k_р$, л/(моль·с) при полимеризации:					
эмульсионной	1700	1 700	513	190	105
в массе	2300	12 000	734	176	100

Незначительные расхождения в значениях $k_р$ для блочной и эмульсионной полимеризации неудивительны, так как на средних степенях превращения в блочной полимеризации $k_р$ с конверсией меняется мало (см. § 6 данной главы), а процесс образования макромолекул в ПМЧ, представляющей собой стабилизированную ПАВ частицу набухшего в мономере полимера, аналогичен процессу гомогенной полимеризации в массе. В случае эмульсионной полимеризации стирола было экспериментально установлено, что массовое соотношение мономер — полимер в ПМЧ на стационарном участке колеблется в пределах 2—3.

Что касается скорости реакции обрыва, то при эмульсионной полимеризации она существенно ниже ($k_о$ меньше примерно в 1000 раз), что обусловлено как высокой вязкостью среды в ПМЧ, так и диффузией в них необходимых для обрыва первичных радикалов. Энергетические характеристики эмульсионной полимеризации (теплота и энергия активации) примерно соответствуют таковым для полимеризации в массе. С повышением температуры суммарная скорость процесса повышается вследствие увеличения $k_р$ и N. Последний параметр растет из-за понижения ККМ эмульгатора и увеличения его растворимости, а также из-за увеличения скорости образования радикалов и числа активных мицелл. Однако при повышении температуры понижается содержание мономера в ПМЧ: так, при полимеризации стирола в эмульсии с ростом температуры от 30 до 90° содержание мономера в растущих частицах уменьшается в несколько раз.

В случае эмульсионной полимеризации неполярных мономеров равновесную концентрацию мономера в набухших частицах можно вычислить по уравнению Мортона:

$$\frac{2\sigma\Phi_м}{rRT} = -\left[\ln(1-\Phi_п) + \left(1 - \frac{1}{\bar{x}_n}\right)\Phi_п + \chi\Phi_п^2\right], \qquad \text{(III-75)}$$

где $\Phi_м$ и $\Phi_п$ — объемные доли мономера и полимера в набухшей частице; σ — межфазное натяжение; r — радиус частицы; T — абсолютная температура; R — молярная газовая постоянная; $\bar{x}_n$ — среднечисловая степень полимеризации; χ — параметр взаимодействия мономер — полимер (константа Хаггинса).

В соответствии с уравнением (III-75) концентрация мономера в набухших ПМЧ существенно зависит от межфазного натяжения

на границе раздела вода — мономер, которое понижается с увеличением полярности мономера. Поэтому концентрация мономера в ПМЧ при полимеризации полярных мономеров существенно выше, чем в случае таких мономеров, как стирол (табл. III-12).

Таблица III-12. Соотношения концентраций мономера (М) и полимера (Р) в ПМЧ при эмульсионной полимеризации некоторых мономеров

Мономер	T, °С	Растворимость мономера в воде, мас. %	$\frac{[M]}{[P]}$
Стирол	25	—	2,35
»	45	0,036	1,1—1,7
Бутадиен	25	0,082	0,8
Метилметакрилат	45	1,5	2,5
Винилацетат	28	2,5	6,4
»	60	—	5,6
Метилакрилат	45	5,6	6,0—7,5

Инверсионные эмульсионные системы. В обычном варианте эмульсионной полимеризации гидрофобный мономер диспергирует в воде в присутствии эмульгатора и водорастворимого инициатора. В обратном варианте водный раствор гидрофильного мономера эмульгируют в гидрофобной органической жидкости в присутствии эмульгатора, обычно полимерного типа. Возможно использование просто раствора мономера в органической жидкости, в которой нерастворим образующийся полимер, а выделяющиеся на ранней стадии его частицы стабилизируются ПАВ и служат центрами последующей полимеризации.

Инициаторами в этом случае могут быть вещества, растворимые как в воде, так и в органических растворителях.

Разновидностью эмульсионной является дисперсионная полимеризация, которая подобна осадительной полимеризации в растворе (мономер растворим в растворителе, а полимер — нет), с тем отличием, что образующиеся частицы полимера стабилизированы полимерным ПАВ и не осаждаются при дисперсии. Основными особенностями дисперсионной полимеризации в органических средах являются:

— осаждение частиц полимера на ранних стадиях;

— автоускорение на средних степенях превращения;

— более высокая скорость полимеризации в сравнении с полимеризацией в растворе при тех же концентрациях реагентов.

По указанным закономерностям дисперсионная полимеризация в органических средах подобна обычной эмульсионной полимеризации, хотя скорость процесса и не зависит ни от размера частиц, ни от их числа. Это вызвано тем, что уже при малых конверсиях полимеризация смещается в объем частиц, где вследствие высокой вязкости среды возможно существование более чем одного радикала. Следовательно, скорость обрыва уменьшается не за счет изоляции радикала в частице (как в обычной эмульсионной полимеризации), а вследствие обычного гель-эффекта, характерного для полимеризации в массе.

Теория эмульсионной полимеризации С. С. Медведева. Основные предпосылки теории Смита — Эварта (постоянство числа частиц и наличие не более чем одного радикала в каждой частице) соблюдаются далеко не всегда, поэтому для многих реакций эмульсионной полимеризации наблюдаются отклонения от предсказанной указанной теорией зависимости скорости полимеризации от числа частиц и концентраций эмульгатора и инициатора [уравнения (III-70) и (III-73)].

Так, при исследовании эмульсионной полимеризации стирола в частицах различных размеров были найдены следующие значения среднего числа радикалов в частице $\bar{n}$ ($\bar{n}$ определяли путем независимых измерений):

Степень превращения стирола в полимер, %	До 60	80	80	90	90
Размер частиц, мкм . . .	0,05	0,7	1,4	0,7	1,4
$\bar{n}$	0,5	0,5	1	0,6	2

Как видно, для частиц больших размеров среднее число радикалов в каждой из них может быть больше одного, особенно при высоких конверсиях. Аналогичные результаты были получены и для других мономеров. Вероятность нахождения в частице нескольких свободных радикалов, если ее размер превышает 0,1 мкм, была подтверждена также теоретически.

Для многих мономеров, особенно полярных, число частиц при их эмульсионной полимеризации оказывается пропорционально концентрации эмульгатора [Э] в третьей степени $N \sim [Э]^3$, а скорость полимеризации пропорциональна концентрациям эмульгатора и инициатора в указанных ниже степенях:

$$w \sim [Э]^{0,5}\,[In]^{0,5}. \qquad (III\text{-}76)$$

Приведенные экспериментальные соотношения показывают, что в случае полярных мономеров, отличающихся более высокой растворимостью в воде и более высокой активностью образуемых ими радикалов, механизм эмульсионной полимеризации должен быть иным. Академик С. С. Медведев предположил следующую схему эмульсионной полимеризации.

1. Вследствие высокой вязкости частицы радикалы не могут проникнуть в ее объем, а поэтому полимеризация идет в основном на поверхности. Это заключение подтверждается следующими фактами. Скорость полимеризации не зависит от числа частиц, но линейно связана с их суммарной поверхностью (приведенная выше кубическая зависимость N от концентрации эмульгатора как раз и является следствием этого).

2. После исчезновения в реакционной системе капель мономера скорость процесса остается постоянной; постоянная концентрация мономера в этом случае поддерживается не во всем объеме ПМЧ, а только в ее наружной оболочке. Примером этого является полимеризация винилацетата и акрилатов: свободные капли мономера исчезают при конверсии 20—30%, а постоянство скорости наблюдается до 70—80%-ной степени превращения.

3. Невозможность диффузии радикала в объем частицы может быть обусловлена высокой реакционной способностью радикала: он реагирует прежде, чем успевает проникнуть внутрь частицы. Аналогичное явление наблюдается в случае нерастворимости полимера в собственном мономере (эмульсионная полимеризация винилхлорида), а также при затравочной полимеризации мономера на заранее полученном латексе какого-то полимера, который нерастворим в полимеризуемом мономере. Частным случаем полимеризации в наружной оболочке слоя ПМЧ является протекание основной стадии роста цепи лишь в адсорбционном слое эмульгатора.

Теории эмульсионной полимеризации Смита — Эварта и Медведева не исключают, а скорее дополняют друг друга. Теория Смита — Эварта лучше согласуется с экспериментальными данными при полимеризации в эмульсии малополярных, слаборастворимых в воде мономеров, которые растворяют образующиеся из них полимеры — в этом случае рост цепи идет во всем объеме частицы, включая ее поверхностные слои. При полимеризации полярных мономеров при плохой растворимости или нерастворимости образующегося полимера в собственном мономере наблюдаемые закономерности более точно могут быть представлены в рамках теории Медведева.

В общем случае эмульсионная полимеризация может протекать по промежуточному механизму с той или иной долей реакции роста цепи в объеме или на поверхности ПМЧ при наличии в них (в зависимости от размера ПМЧ и других факторов) различного количества радикалов. Преобладание того или иного механизма в реальном процессе определяется природой и концентрацией мономера, эмульгатора, инициатора, а также условиями осуществления полимеризации.

Общие представления о механизме эмульсионной полимеризации. В настоящее время установлено, что зарождение полимерно-мономерных частиц, в которых протекает рост цепей, может про-

исходить тремя возможными способами: мицеллярным, гомогенным или в результате квазиспонтанного эмульгирования.

Образование ПМЧ из мицелл эмульгатора рассмотрено выше. Однако при значительной растворимости мономера в воде инициирование и начало роста цепи могут начинаться в растворе; лишь при достижении некоторой степени полимеризации олигомерные молекулы выпадают из раствора, образуя ПМЧ, в которых далее и протекает полимеризация. Такой тип нуклеации (образования ПМЧ) называют гомогенным.

При полимеризации в присутствии эмульгатора, относительно хорошо растворимого в водной и мономерной фазах, диспергирование мономера возможно до размера частиц, соизмеримых с размером ПМЧ, образующихся обычным путем. Полимеризация в таких стабилизированных микрокаплях (в микроэмульсии) идет без подпитки мономером. Образование микроэмульсий и протекание процесса в ее частицах, как в дискретном объеме, только за счет содержащегося в микрокаплях мономера было впервые обнаружено С. С. Медведевым для эмульсионной полимеризации в присутствии неионогенных эмульгаторов. Этот тип формирования ПМЧ называют квазиспонтанным эмульгированием.

Как следует из рассмотрения возможных вариантов образования ПМЧ, по-разному может осуществляться и поступление мономера в зону роста цепи — вследствие диффузии из капель в активные мицеллы (мицеллярная нуклеация), диффузией из водного раствора (гомогенная нуклеация) или поступления мономера в ПМЧ вообще может не быть (квазиспонтанное эмульгирование). В реальных системах указанные механизмы формирования ПМЧ могут реализовываться одновременно с большей или меньшей относительной долей.

Инициирование эмульсионной полимеризации при использовании водорастворимых инициаторов начинается с их распада в водной фазе и первичного взаимодействия инициирующих радикалов с мономером в этой же фазе: после нескольких актов присоединения олигомерный радикал становится более гидрофобным и проникает в мицеллу, где и продолжается рост цепи. В случае маслорастворимых инициаторов оба процесса (распад и первичное взаимодействие с молекулой мономера) протекают в мономерной фазе ПМЧ. Тогда, исходя из предположения о наличии в ПМЧ не более одного радикала, необходимо предположить, что один из образовавшихся при распаде инициатора радикалов должен покинуть ПМЧ. Однако выше отмечено, что если размер ПМЧ большой (более 0,1 мкм), то в ней может находиться и более одного радикала. В ряде случаев на разложение инициаторов существенное влияние оказывает эмульгатор.

Рост цепи, независимо от типа нуклеации, осуществляется либо в объеме, либо в поверхностном слое ПМЧ. Рост цепи лишь в адсорбционном слое эмульгатора возможен лишь в редких слу-

чаях, например при сополимеризации двух мономеров, растворимых в различных фазах (стирол — малеиновый ангидрид): контакт сомономеров при этом возможен лишь в зоне адсорбции эмульгатора.

Обрыв цепи в эмульсионной полимеризации независимо от характера формирования ПМЧ является бимолекулярным и происходит только при попадании в нее второго радикала, при этом вследствие высокой вязкости среды внутри активной мицеллы (в состоянии равновесия концентрация полимера в ней около 40%) константы скорости обрыва цепи невелики. Например, при эмульсионной полимеризации стирола значения k_0 находятся в пределах $(3{,}6—4{,}4)\,10^2$ л/(моль·с). Гель-эффект при эмульсионной полимеризации возможен только в частицах большого размера. В последнее время показано, что необходимо учитывать и возможность обрыва цепи путем взаимодействия олигомерных радикалов в водной фазе.

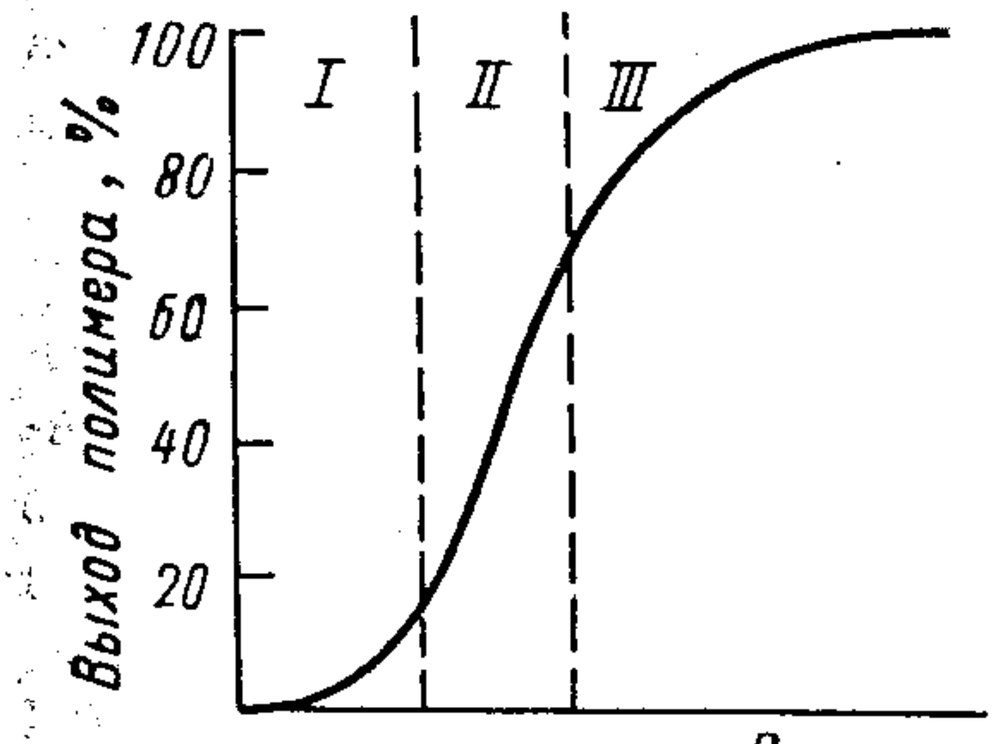


Рис. III-13. Кинетическая кривая эмульсионной полимеризации:

I — участок ускорения; *II* — участок постоянной скорости; *III* — замедление полимеризации

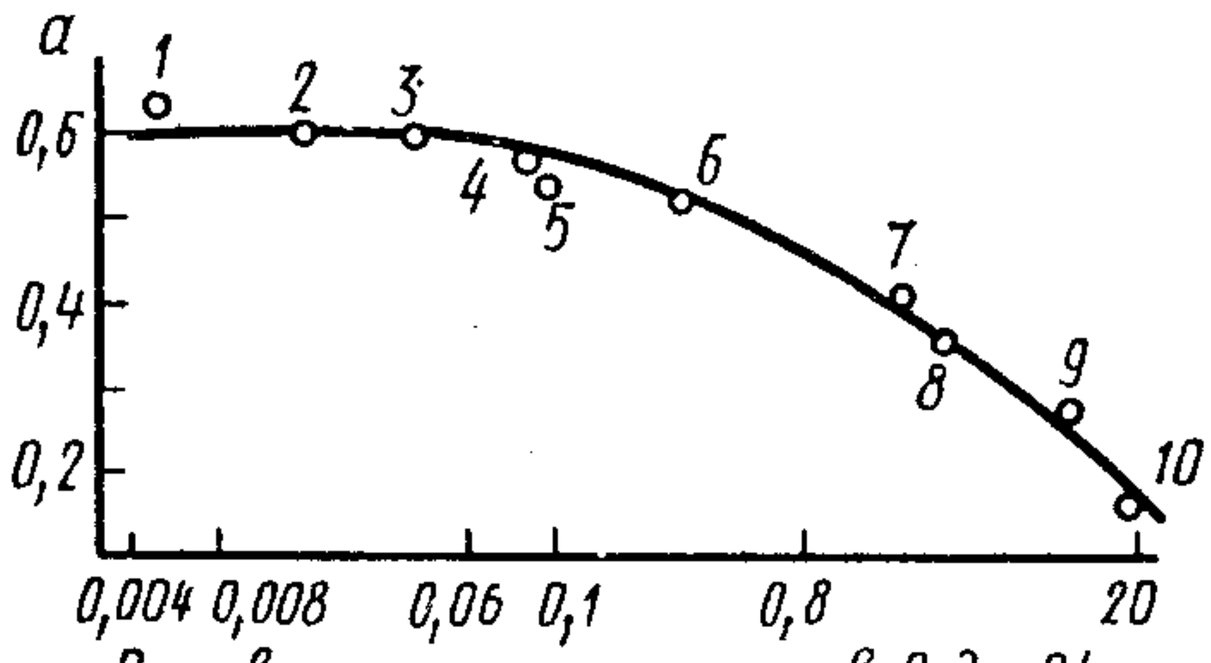


Рис. III-14. Зависимость порядка реакции по эмульгатору a от растворимости мономеров в воде:

1 — винилкапринат; *2* — метилстирол; *3* — стирол; *4* — бутилметакрилат; *5* — бутилакрилат; *6* — бутадиен; *7* — метилметакрилат; *8* — винилацетат; *9* — акрилонитрил; *10* — акролеин

Кинетика эмульсионной полимеризации зависит от особенностей элементарных реакций, т. е. от конкретного типа эмульсионной системы. Однако для большинства таких систем кривая конверсия — время состоит из трех участков (рис. III-13), причем участок *II* в пределах 5—10 — 50—70% характеризуется постоянством скорости. Независимо от типа нуклеации и места роста цепи в ПМЧ зависимость скорости полимеризации от концентрации эмульгатора и инициатора может быть представлена выражением типа (III-76)

$$w \sim [Э]^a\,[In]^b, \qquad \text{(III-77)}$$

где порядок реакции по эмульгатору и инициатору может меняться в пределах $a=0{,}1—0{,}6$, $b=0{,}4—1{,}0$.

Так, при зарождении частиц по мицеллярному механизму в соответствии с теорией Смита — Эварта скорость полимеризации зависит от концентрации эмульгатора в степени 0,6 [см. уравнения (III-70) и (III-73)]. В случае же гомогенной нуклеации порядок по эмульгатору близок к нулю, т. е. скорость полимеризации практически не зависит от концентрации эмульгатора. Известны многочисленные примеры, когда порядок реакции по эмульгатору отличается от нуля, но меньше 0,6. Как видно из рис. III-14, существует вполне определенная корреляция между растворимостью мономера в воде и порядком реакции по эмульгатору, подтверждающая взаимосвязь характера образования ПМЧ и величины a в выражении (III-77).

Следует отметить, что в некоторых случаях порядок реакции по эмульгатору может превышать величину 0,6; это может быть обусловлено как механизмом нуклеации, так и участием эмульгатора в инициировании.

Инициатор, как указано выше, влияет на число частиц и число радикалов в частице. При эмульсионной полимеризации малополярных мономеров в соответствии с теорией Смита — Эварта скорость полимеризации зависит от концентрации инициатора в степени 0,4, хотя известны случаи более высоких значений этого параметра (например, при полимеризации в присутствии поверхностно-активных инициаторов). С повышением полярности мономера порядок реакции по инициатору растет: для акрилатов он составляет 0,5, а для винилхлорида и винилацетата — 0,8—1,0. Повышенный порядок реакции по инициатору обычно связывают с зависимостью числа радикалов в частице от концентрации инициатора: повышение числа радикалов в ПМЧ обусловлено ограничением их подвижности как вследствие роста вязкости, так и закрепления в адсорбционном слое эмульгатора.

Эмульсионная полимеризация является основным промышленным методом получения полимеров, так как при ней легко отводится теплота, а реакционная смесь имеет малую вязкость, обеспечивающую легкую транспортировку этой смеси по технологическим линиям. Процесс идет с высокими скоростями и приводит к образованию полимеров с высокими молекулярными массами, недостижимыми при других способах полимеризации.

Глава 7
ИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

§ 1. Общие закономерности ионной полимеризации

Процессы ионной полимеризации охватывают широкий круг реакций образования макромолекул из ненасыщенных и циклических мономеров под действием инициаторов ионного типа — катионов или анионов. В отличие от гомолитической радикальной полимеризации общей чертой ионных процессов полимеризации является гетеролитический характер актов превращения молекул мономера в составные повторяющиеся звенья полимерных молекул:

$$M + Kat^+ \longrightarrow KatM^+ \xrightarrow{+nM} KatM_nM^+ \longrightarrow \text{Обрыв цепи}$$

$$M + An^- \longrightarrow AnM^- \xrightarrow{+nM} AnM_nM^- \begin{cases} \longrightarrow \text{Обрыв цепи} \\ \longrightarrow \text{Отсутствие обрыва} \end{cases}$$

где Kat^+ и An^- — соответственно катион и анион.

Можно отметить следующие основные отличия ионной полимеризации от радикальной.

1. Скорость ионной полимеризации и строение образующихся макромолекул зависят от природы реакционной среды — ее полярности и сольватирующей способности. Для одной и той же системы мономер — ионный инициатор в разных растворителях могут наблюдаться различные кинетические закономерности. В случае радикальной полимеризации природа растворителя не влияет на характер кинетических уравнений [см. выражения (III-15) и (III-16)] и может сказываться только на молекулярной массе вследствие возможного участия растворителя в реакциях передачи или обрыва цепи.

2. Существенное влияние природы ионного инициатора на закономерности полимерообразования и практически отсутствие такового для свободнорадикального инициирования. В радикальных процессах специфика инициатора проявляется почти исключительно в его относительной стабильности как источника свободных радикалов и мало зависит от особенностей последних, когда они образовались. Действительно, как указано выше (см. гл. 6), константа скорости разложения инициатора $In \xrightarrow{k_{\text{расп}}} 2R\cdot$ и присоединения свободных радикалов к мономеру $R\cdot + M \xrightarrow{k'} RM\cdot$ сильно различаются: $k_{\text{разл}}$ составляет величину порядка 10^{-5}—10^{-4} $с^{-1}$, а k' — 10^1—10^3 л/(моль·с); отсюда $k_{\text{расп}} \ll k'[M]$, что позволяет считать $k_{\text{расп}}$ константой скорости инициирования [уравнения (III-3) и (III-4)]. В ионной полимеризации такое правило не соблюдается и в зависимости от природы инициатора и среды инициирующим

агентом может быть сам исходный инициатор, или его производное — продукт ионизации, или взаимодействия с активирующей добавкой. Поэтому для одного и того же ионного инициатора в различных реакционных условиях выражения для скорости инициирования могут быть различными.

3. Специфика механизма и роль реакций кинетического обрыва цепи. При гомогенной радикальной полимеризации обрыв цепи — это бимолекулярное взаимодействие растущих цепей. Вместе с медленной стадией инициирования оно определяет квазистационарный характер процесса до глубоких степеней превращения благодаря практически постоянной концентрации активных центров. В ионной полимеризации реакции обрыва, как правило, являются мономолекулярными, а могут и вообще отсутствовать (безобрывная полимеризация с «живущими» цепями). Поэтому стационарное состояние в ионной полимеризации или совсем не достигается, или имеет особую природу; постоянная концентрация активных центров в ионной полимеризации достигается только в случае высокой скорости инициирования и отсутствия реакций обрыва.

4. Возможность более тонкого регулирования при ионной полимеризации размеров и структуры макромолекул: с использованием ионных инициаторов удается синтезировать полимеры с заданной молекулярной массой и сравнительно узким молекулярно-массовым распределением, а также стереорегулярные полимеры, которые при радикальной полимеризации вообще не образуются.

Перечисленные выше, а также другие особенности ионной полимеризации исключают возможность представления ее закономерностей в виде общих уравнений типа (III-16) или (III-36). В зависимости от природы реагирующих веществ и реакционной среды ионные процессы полимеризации соответствуют различным кинетическим схемам, справедливым лишь для строго определенных условий.

Активные центры ионной полимеризации можно представить общей формулой R*—X, где R* — атом, группа атомов или полимерная цепь с частичным или полным зарядом любого знака, X — фрагмент инициатора или растущей цепи с частичным или полным зарядом противоположного знака.

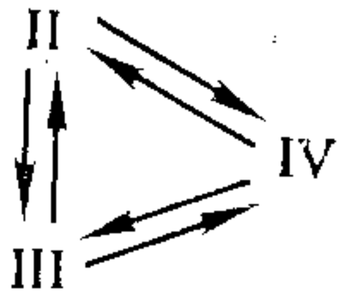
Ионный инициатор R*—X в реакционной среде может находиться в различных формах:

$$\underset{\text{I}}{R^*-X} \overset{K_и}{\rightleftarrows} \underset{\text{II}}{R\ldots X} \overset{K_р}{\rightleftarrows} \underset{\text{III}}{R^*} \quad X \overset{K_л}{\rightleftarrows} \underset{\text{IV}}{R^*} + X \qquad \text{(III-78)}$$

Молекулы исходного инициатора в форме I, возможно сольватированные растворителем, состоят из связанных ковалентной связью фрагментов R* и X. Эту форму обычно исключают из рассмотрения, так как она не участвует в инициировании полимеризации. Промежуточные состояния включают прочно связанную или контактную ионную пару II, а также разделенную молекулами

растворителя (сольватно разделенную) ионную пару III. Наконец, система IV представляет собой свободные ионы, образовавшиеся при полной диссоциации молекул инициатора.

Переход контактных ионных пар в разделенные не является обязательной стадией, предшествующей диссоциации. Более точно возможные превращения ионных пар можно представить схемой



(III-79)

Константы частных равновесий $K_и$, $K_р$ и $K_д$ обычно находят опытным путем из данных по УФ-спектроскопии, так как ионизированным формам (обычно фрагмент R*) свойственны характеристические максимумы поглощения в УФ-области. Значения $K_р$ можно также найти из спектров ЭПР. Константу диссоциации $K_д$ рассчитывают из экспериментальных данных по электрической проводимости, причем в зависимости от относительной доли направлений процессов в схеме (III-79) физический смысл константы $K_д$ может быть различным.

Полной ионизации инициатора R*—X способствует повышенная полярность среды; в малополярных средах, например в углеводородных, ионизация уменьшается или исключается полностью и становится все более вероятной ассоциация молекул инициатора: $nR^*—X \rightleftarrows (R^*—X)_n$, причем в указанном равновесии возможно участие нескольких ассоциированных форм, различающихся величиной n.

Согласно общепринятой терминологии фрагмент R* называется ионом, а X — противоионом; для удобства эти названия распространяют часто и на поляризованные соединения, не являющиеся ионными парами. Наиболее важные активные центры процессов ионной полимеризации представлены ниже:

анионные R_3C^-, $R_3\overset{\delta-}{C}-\overset{\delta+}{Mt}$, RO^-, $RO\overset{\delta-}{—}\overset{\delta+}{Mt}$, NH_2^-, OH^-

катионные R_3C^+, $R\overset{\delta+}{C}-\overset{\delta-}{Y}$, R_3O^+, $R_3\overset{\delta+}{O}-\overset{\delta-}{Y}$, H^+

где Mt — металл; Y — нуклеофильный радикал или частица.

Для карбанионов алкильного ряда в различных превращениях, в том числе и в ионной полимеризации, установлен следующий ряд активности:

$$(CH_3)_3C^- > н\text{-}C_4H_9^- > (CH_3)_2\bar{C}H > н\text{-}C_3H_7^- > C_2H_5^- > CH_3^-$$

Реакционная способность инициаторов $R^+—Y^-$ для тех же алкильных катионов имеет противоположный ряд:

$$CH_3^+ > C_2H_5^+ > \text{изо-}C_3H_7^+ > \text{трет-}C_4H_9^+$$

Как и любой цепной процесс, ионная полимеризация включает в себя три стадии: возникновение активных центров —

$$M \xrightarrow{k_и} M^* \qquad \text{(III-80)}$$

многократно повторяющийся процесс присоединения к этим активным центрам молекул мономера (рост цепи) —

$$M^* + (n-1)M \xrightarrow{k_р} M_n^* \qquad \text{(III-81)}$$

и прекращение роста цепи (обрыв, дезактивация цепи) —

$$M_n^* \xrightarrow{k_о} P_n \qquad \text{(III-82)}$$

На степень полимеризации и характер молекулярно-массового распределения полимеров, синтезируемых ионной полимеризацией, влияют реакции передачи цепи:

$$M_n^* + B \xrightarrow{k_{пер}} P_n + B^* \qquad \text{(III-83)}$$

где B — агент передачи цепи (мономер, растворитель или какой-либо другой компонент реакционной смеси). Как и в случае радикальной полимеризации, для ионных процессов принимают, что константы скорости реакций (III-78) — (III-81) не зависят от длины цепей.

Скорость образования полимеров при ионной полимеризации определяют в наибольшей степени активностью центров M*, которую в общем виде выражают уравнением

$$\frac{d[M^*]}{dt} = w_и - w_о, \qquad \text{(III-84)}$$

где $w_и$ и $w_о$ — скорости возникновения (инициирования) и гибели активных центров.

Инициирование ионной полимеризации может включать последовательные обратимые реакции [схема (III.78)] с участием инициатора — мономера, растворителя и, часто, других компонентов реакционной смеси, способных к комплексообразованию с инициатором. Механизм инициирования сказывается на кинетическом порядке этой стадии полимеризации. Поэтому в кинетическое уравнение скорости инициирования концентрация мономера входит обычно в степени 1—2, а порядок реакции по инициатору колеблется от $1/n$ до n, где n — целое число. Дробный порядок по инициатору обусловлен двумя основными причинами — его ассоциированным состоянием и диссоциацией на свободные ионы.

Кинетика начального периода ионной полимеризации определяется соотношением скоростей инициирования и роста. Быстрое инициирование приводит к практически одновременному вводу в процесс всех активных центров, тогда как при медленном иници-

ировании их концентрация возрастает в ходе полимеризации (рис. III-15, *в*): в последнем случае полимеризация протекает с постепенным ускорением. В безобрывных процессах ($k_o = 0$) при быстром инициировании быстро устанавливается и стационарное состояние; при медленном инициировании стационарность достигается после завершения стадии инициирования. При полимеризации с обрывом возможно квазистационарное течение процесса, если $w_и = w_o$. Это условие реализуется только при медленном инициировании.

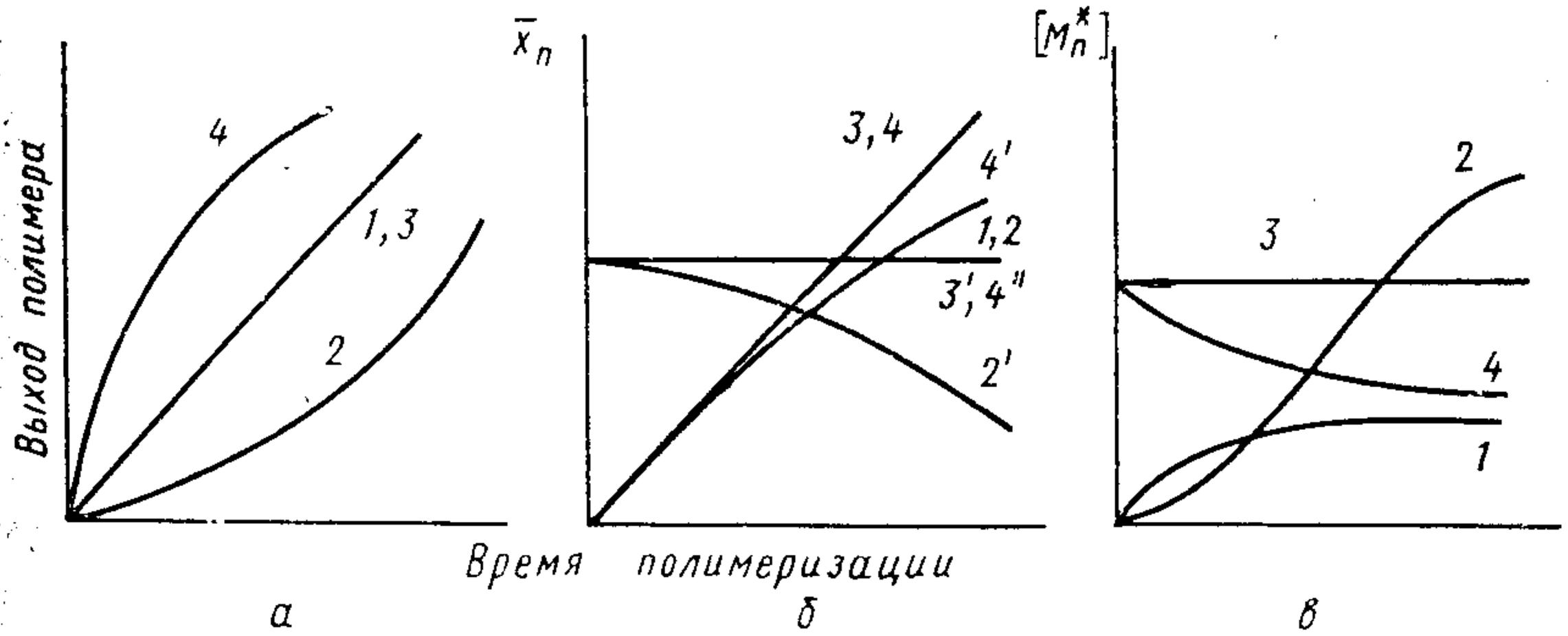


Рис. III-15. Изменение в процессе ионной полимеризации выхода полимера (*а*), его среднечисловой степени полимеризации (*б*) и концентрации активных центров (*в*):

1, 3 — стационарная полимеризация; *2, 2', 3, 4, 4', 4''* — нестационарная полимеризация с медленным (*1, 2, 2'*) и быстрым (*3, 3', 4, 4''*) инициированием; *2', 3', 4', 4''* — процессы с передачей цепи ($k_{пер} \neq 0$); *2', 4'* — реакции обрыва цепи ($k_o \neq 0$)

Среднечисловую степень полимеризации при наличии реакций обрыва и передачи цепи находят по уравнению

$$\bar{x}_n = \frac{\int_0^t w_p dt}{\int_0^t w_o dt + \int_0^t w_{пер} dt}, \qquad \text{(III-85)}$$

в котором w_p, w_o и $w_{пер}$ — скорости роста, обрыва и передачи цепи.

При отсутствии реакций обрыва и передачи $\bar{x}_n$ может быть вычислена по уравнению

$$\bar{x}_n = \frac{\int_0^t w_p dt}{\int_0^t w_и dt} \text{ или } \bar{x}_n = \frac{[M]_0 - [M]_t}{[M^*]}, \qquad \text{(III-86)}$$

где $[M]_0$ и $[M]_t$ — начальная и текущая концентрация мономера; $[M^*]$ — концентрация активных центров.

Последнее выражение показывает на линейный рост размеров цепей с конверсией.

В зависимости от характера инициирования (быстрое, медленное), наличия или отсутствия реакций обрыва и передачи цепей $\bar{x}_n$ может быть постоянным в ходе процесса, повышаться или даже уменьшаться (рис. III-15, *б*). Ниже дано кинетическое описание некоторых процессов ионной полимеризации.

Быстрое инициирование на активных центрах одного типа (например, на недиссоциированных ионных парах, см. уравнение (III-78), форма II). Начальная концентрация растущих цепей [M*], начиная с некоторого момента, будет прямо пропорциональна концентрации инициатора $[C]_0$

$$[M^*] = \alpha [C]_0, \tag{III-87}$$

причем коэффициент α — эффективность инициирования — является функцией диэлектрической проницаемости среды ε, константы равновесия K (любая из констант схемы (III-78) в зависимости от того, на каких центрах идет полимеризация) и концентрации мономера [M]: $\alpha = f(\varepsilon, K, [M])$. При постоянных ε и K $\alpha = \text{const}$; при $k_0 = 0$ имеем

$$\left[M_n^*\right] = [M^*]_0 = \alpha [C]_0 = \text{const} \tag{III-88}$$

и

$$w_p = k_p [M]^m \left[M_n^*\right] = k_p [M]^m \alpha [C]_0, \tag{III-89}$$

где порядок по мономеру $m > 1$.

В отсутствие передачи цепи после подстановки в (III-86) значений $w_и$ из уравнения (III-84) (при $w_0 = 0$) и w_p из уравнения (III-89) получим

$$\bar{x}_n = \frac{\int_0^t k_p [M]^m \alpha [C]_0 dt}{\int_0^t \alpha [C]_0 dt} \quad \text{или} \quad \bar{x}_n = k_p [M]^m. \tag{III-90}$$

При быстром инициировании с мономолекулярным обрывом цепей имеем

$$-\frac{d\left[M_n^*\right]}{dt} = k_0 \left[M_n^*\right]. \tag{III-91}$$

После интегрирования уравнения (III-91) с учетом (III-87) получим для концентрации активных центров

$$\left[M_n^*\right] = \alpha [C_0] \exp(-k_0 t); \tag{III-92}$$

для скорости роста цепи

$$-\frac{d[M]}{dt} = w_p = k_p [M]^m \alpha [C]_0 \exp(-k_0 t) \tag{III-93}$$

и для среднечисловой степени полимеризации в момент времени t

$$(x_n)_t = \frac{[M]_0 - [M]_t}{\alpha [C]_0} . \qquad \text{(III-94)}$$

Если полимеризация протекает с передачей цепи, то в знаменателе уравнения (III-94) появится дополнительное слагаемое:

$$(x_n)_t = \frac{[M]_0 - [M]_t}{\alpha [C]_0 + \int_0^t w_{пер} dt} . \qquad \text{(III-95)}$$

Медленное инициирование при $w_и = w_o$. В этом случае скорость определяют по уравнению

$$w_p = k_p (k_и/k_o) [M]^m [C] \qquad \text{(III-96)}$$

и

$$\bar{x}_n = \frac{k_p [M]}{k_o + k^м_{пер} [M]} , \qquad \text{(III-97)}$$

где $k^м_{пер}$ — константа передачи цепи на мономер.

При квадратичном обрыве цепи с участием молекул исходного инициатора

$$w_p = k_p \frac{k_и}{k_0} [M]^m, \qquad \text{(III-98)}$$

$$\bar{x}_n = \frac{k_p [M]}{k_0 [C] + k^м_{пер} [M]} . \qquad \text{(III-99)}$$

В вышеприведенных уравнениях показатель степени у концентрации мономера m — функция полярности среды и условий проведения ионной полимеризации. Более сложным является описание процессов, в которых полимеризация протекает одновременно на активных центрах нескольких типов, например на ионных парах (см. уравнение (III-78), форма II и III) и свободных ионах. Уравнения зависимости концентрации исходных веществ от скорости полимеризации, молекулярной массы и ММР и образующегося полимера можно найти в литературе [11].

§ 2. Анионная полимеризация алкенов

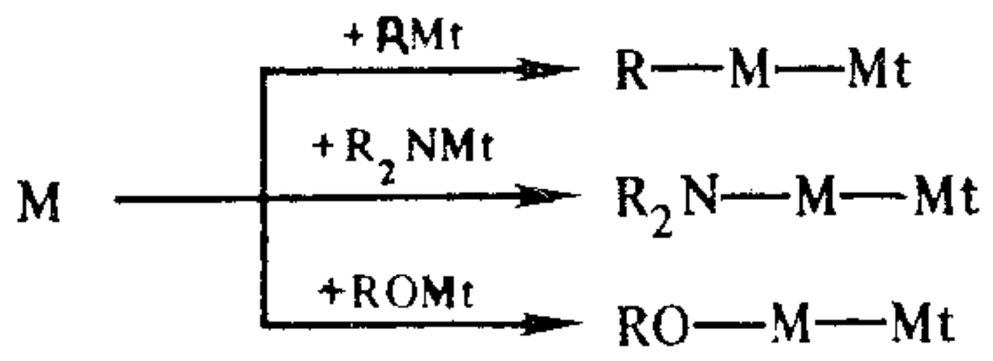
Анионная полимеризация — процесс образования макромолекул с участием отрицательно заряженного концевого атома растущей цепи. Растущие цепи (активные центры роста) характеризуют по природе концевого атома и по степени его удаления от противоиона. Первый признак зависит только от природы моно-

мера: концевым атомом может быть углерод (полимеризация за счет раскрытия связи C=C), кислород (полимеризация по связи C=O или кислородсодержащих гетероциклов), сера (полимеризация серосодержащих гетероциклов или мономеров по связи C=S), азот (некоторые N-содержащие мономеры) и другие атомы.

Второй признак зависит от большего числа факторов, главными из которых являются природа противоиона, свойства реакционной среды и температура. Наиболее распространенными инициаторами анионной полимеризации являются производные щелочных и щелочно-земельных металлов — металлалкилы, алкоксиды, амиды, а также продукты взаимодействия щелочных металлов с полициклическими ароматическими углеводородами и ароматическими кетонами.

При всем многообразии анионных инициаторов механизм их действия может быть сведен к двум типам взаимодействий.

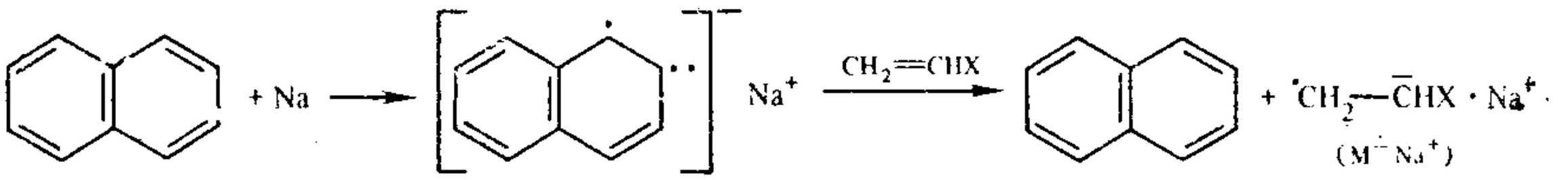
1. Непосредственное присоединение инициирующего агента к мономеру:



Mt — щелочной или щелочно-земельный металл.

Вследствие полярности связи мономер — металл (M—Mt) можно считать, что в некоторой степени инициирование осуществляется соответствующим анионом: $R^- + M \rightarrow RM^-$.

2. Перенос электрона на мономер с образованием анионной частицы без присоединения инициатора или его фрагмента к мономеру. Например, при инициировании полимеризации системой Na + нафталин протекают реакции:



$$M^{\cdot-}Na^+ + M \longrightarrow {}^{\cdot}MM^-Na^+$$

Продукт реакции $\cdot MM^-Na^+$ можно рассматривать как бифункциональный агент, способный инициировать полимеризацию по радикальному и анионному механизмам. Однако в реальных условиях радикальные центры быстро исчезают вследствие рекомбинации, приводящей к образованию дианионных центров:

$$2\cdot MM^-Na^+ \rightarrow Na^+M^-MMM^-Na^+$$

способных расти с обоих концов.

Полимеризация неполярных ненасыщенных мономеров. Основная особенность анионной полимеризации неполярных мономеров со связями C=C обусловлена отсутствием реакций кинетического обрыва цепи и возможностью создания условий (подбор соответствующих растворителей и проведение процесса при низких температурах), устраняющих передачу цепи. Кинетика такой полимеризации формально подчиняется уравнениям (III-89) и (III-96). Однако в реальных системах возникают дополнительные осложнения, связанные с ассоциацией активных центров (в неполярных средах), с диссоциацией ионных пар на свободные ионы (в полярных растворителях) и с влиянием чрезвычайно малых добавок электронодоноров, специально или случайно вносимых в реакционную систему. Рассмотрим эти особенности на конкретных процессах анионной полимеризации.

Полимеризация в неполярных средах. Стирол, бутадиен, изопрен и другие неполярные мономеры полимеризуются в углеводородных средах под действием металлорганических соединений (чаще — *н*-бутиллития) при комнатной температуре. Рост цепи при использовании *н*-бутиллития несколько превышает по скорости реакцию инициирования, поэтому постоянная скорость полимеризации устанавливается по окончании стадии инициирования и сохраняется примерно до 60%-ной конверсии мономера, после чего наблюдается замедление, обусловленное уменьшением концентрации мономера (т. е. кривые в координатах выход полимера — время имеют S-образный характер).

Скорости инициирования и роста цепи определяют по уравнениям:

$$w_и = k' [M] [н\text{-}C_4H_9Li]^{1/6}, \quad (III\text{-}100)$$

$$w_р = k'' [M] [н\text{-}C_4H_9M_nLi]^{1/2}, \quad (III\text{-}101)$$

где $C_4H_9M_nLi$ — растущие цепи.

Дробный порядок реакций в уравнениях (III-100) и (III-101) по инициатору и растущим цепям обусловлен ассоциированным состоянием этих агентов, находящихся в равновесии с неассоциированными формами:

$$(н\text{-}C_4H_9Li)_6 \overset{K'}{\rightleftarrows} 6н\text{-}C_4H_9Li \quad (III\text{-}102)$$

$$(н\text{-}C_4H_9M_nLi)_2 \overset{K''}{\rightleftarrows} 2н\text{-}C_4H_9M_nLi \quad (III\text{-}103)$$

Если принять, что в инициировании полимеризации и в росте цепи принимают участие только неассоциированные формы соответствующих агентов

$$н\text{-}C_4H_9Li + M \overset{k_и}{\rightarrow} н\text{-}C_4H_9MLi \quad (III\text{-}104)$$

$$н\text{-}C_4H_9M_nLi + M \overset{k_р}{\rightarrow} н\text{-}C_4H_9M_nMLi \quad (III\text{-}105)$$

то константы в уравнениях (III-100) и (III-101) равны: $k' = k_и (K')^{0,5}$ и $k'' = k_р (K'')^{0,5}$.

Степень ассоциации соединений RLi в углеводородных средах зависит от природы R: *н*-бутиллитий — гексамерен, *втор*- и *трет*-бутиллитий — тетрамерны, высокомолекулярный полистирилллитий — димерен, а полиизопропениллитий — тетрамерен. Как следствие — порядок реакции по инициатору находится в интервале 0,1—1,0, причем с ростом концентрации инициатора он, как правило, повышается.

Стадию инициирования [см. реакцию (III-104)] можно исключить, если использовать предварительно приготовленный олигомер с концевыми связями C—Li, например олигостириллитий.

Помимо дробных порядков по инициатору ассоциированное состояние последнего приводит к соответствующим изменениям в энергии активации элементарных актов процесса анионной полимеризации в неполярных средах. Общая энергия активации полимеризации включает энергию активации диссоциации металлорганического инициатора на мономерные формы, поэтому для реакций, представленных уравнениями (III-103) и (III-105), можно записать

$$E_{эксп} = \frac{E'}{2} + E_р, \qquad \text{(III-106)}$$

где E' — энергия активации процесса диссоциации растущих цепей; $E_р$ — энергия активации реакции роста. В связи с появлением члена $E'/2$ в уравнении (III-106) значения $E_{эксп}$ достигают 62,4—83,2 кДж/моль. Независимое определение E' из температурной зависимости константы K' позволяет вычислить из (III-106) значения $E_р$. Так, для системы алкиллитий — изопрен — гексан E' и $E_р$ составляют 95,7 и 17,0 кДж/моль соответственно.

Отсутствие реакций ограничения цепи в рассматриваемых процессах приводит к узкому ММР (при $k_и \gg k_р$), которое и наблюдается в случае использования в качестве инициаторов металлалкилов. Для сравнения приведем молекулярные массы, вычисленные по формуле $M_{выч} = \frac{[M]}{[C]} M_0 \varphi$ (M_0 — молекулярная масса составного повторяющегося звена, φ — конверсия) и найденные экспериментально ($M_{эксп}$):

Полимер	Полистирол		Полиизопрен	
Инициатор	*н*-C_4H_9Li	*втор*-C_4H_9Li	*н*-C_4H_9Li	*втор*-C_4H_9Li
$M_{выч} \cdot 10^{-3}$	200	200	200	200
$M_{эксп} \cdot 10^{-3}$	250	196	220	195

Хорошее совпадение $M_{выч}$ и $M_{эксп}$ является доказательством того, что $k_и \gg k_р$ при отсутствии реакций обрыва и передачи цепи. В случаях резких расхождений между указанными значениями молекулярных масс наиболее вероятными причинами этого могут

быть медленное инициирование или наличие реакций ограничения цепи.

Анионная полимеризация неполярных мономеров в неполярных средах с добавками каталитических количеств полярных веществ. В качестве полярных микродобавок к инициаторам анионной полимеризации чаще всего используют электронодонорные вещества (простые эфиры, ацетали, амины, сульфиды) в количествах, соизмеримых с количествами инициатора. Эффект от добавок электронодоноров D обусловлен, как правило, комплексообразованием с исходными металлорганическими соединениями или с активными центрами:

$$RMt + nD \rightleftarrows RMt \cdot nD$$
$$M^*Mt + nD \rightleftarrows M^*Mt \cdot nD$$

Продукты этих реакций отличаются от исходных инициаторов реакционной способностью. Комплексообразование приводит к ослаблению связи C—Mt, поэтому обычно образование комплексов повышает общую эффективность полимеризации в сравнении с реакциями без добавок электронодоноров, хотя известны и обратные случаи.

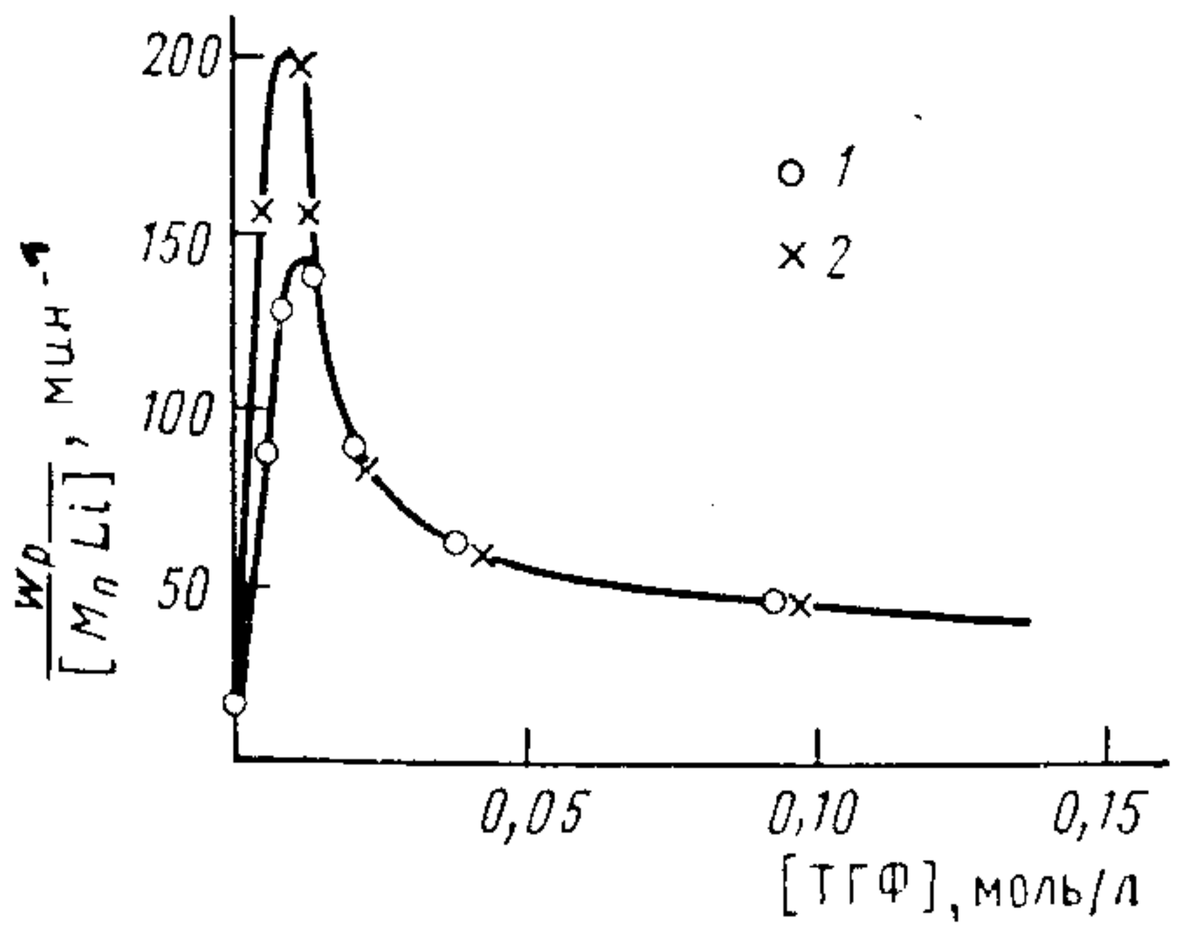


Рис. III-16. Зависимость приведенной скорости полимеризации от концентрации полярной добавки — тетрагидрофурана:

система стирол — олигостириллитий — бензол, концентрация инициатора $1{,}1 \cdot 10^{-3}$ (*1*) и $1{,}4 \cdot 10^{-4}$ моль/л (*2*)

Так, добавление тетрагидрофурана (ТГФ) к системе стирол — олигостириллитий — бензол при 20° (молярное соотношение ТГФ: инициатор = =10) приводит к повышению скорости полимеризации в 100—200 раз (рис. III-16). Порядок реакции по активным центрам на участке кривой слева от максимума (рис. III-16) равен 0,5 (как и в отсутствие ТГФ), а при концентрации ТГФ $>0{,}2$ моль/л он уже равен единице. Ниже в качестве примера приведены относительные константы суммарной скорости полимеризации бутадиена при 20° в среде гексана в присутствии $н$-C_4H_9Li (концентрация инициатора 0,01, мономера 1,5 моль/л, соотношение добавка: $н$-C_4H_9Li = 2):

Электронодонор	Нет	Диэтиловый эфир	ТГФ	2,3-Диметоксибутан	Тетраметилэтилендиамин
$k_{отн}$	1	1,5 (добавка : инициатор = 0,5)	2,5	85	145

Как видно, доноры с более сильной основностью (тетраметилэтилендиамин) способствуют более полному превращению ассоциированных групп исходного инициатора $(RMt)_n$ в мономерную форму RMt·D.

Полимеризация неполярных мономеров в полярных средах. Основной особенностью полимеризации в полярных средах является диссоциация инициатора, характеризующаяся константой диссоциации $K_д$ [реакция (III-78)] и возможностью протекания процесса на образующихся свободных ионах. Значительно большая реакционная способность последних по сравнению с ионными парами делает заметными их участие в процессе даже при низких значениях констант диссоциации ионных пар $K_д$.

Классическим примером анионной полимеризации, протекающей с участием свободных ионов (а не ионных пар), является полимеризация стирола с амидом калия в жидком аммиаке при —33° (кипение аммиака). В высокополярной среде жидкого аммиака происходит диссоциация амида калия и инициирование путем присоединения амидного аниона к молекуле мономера:

$$KNH_2 \underset{\leftarrow}{\overset{K}{\rightleftharpoons}} K^+ + NH_2^-$$

где

$$K = \frac{[NH_2^-]\,[K^+]}{[KNH_2]}. \qquad \text{(III-107)}$$

Так как $[K^+]=[NH_2^-]$, то из (III-107) можно найти концентрацию ионов NH_2^-

$$[NH_2^-] = (K\,[KNH_2])^{0,5}. \qquad \text{(III-107а)}$$

Скорость инициирования можно представить уравнениями

$$w_и = k_и\,[NH_2^-]\,[M], \qquad \text{(III-108)}$$

$$w_и = \frac{k_и K\,[M]\,[KNH_2]}{[K^+]} \qquad \text{(III-109)}$$

или с учетом (III-107а)

$$w_и = k_и K^{0,5}\,[M]\,[KNH_2]^{0,5}. \qquad \text{(III-110)}$$

Рост цепи $H_2N—M_n—M^- + M \xrightarrow{k_p} H_2N—M_{n+1}—M^-$ происходит со скоростью

$$w_p = k_p\,[M^-]\,[M], \qquad \text{(III-111)}$$

где $[M^-]$ — общая концентрация активных центров.

Обрыв цепи в рассматриваемом случае происходит вследствие передачи цепи на растворитель (аммиак):

$$H_2N - M_n - M^- + NH_3 \xrightarrow{k^S_{пер}} H_2N - M_nMH + NH_2^-$$

с регенерацией инициирующего амидного аниона. Скорость обрыва определяют по уравнению

$$w_o = w_{пер} = k^S_{пер}\,[M^-]\,[NH_3]. \qquad \text{(III-112)}$$

Общую скорость полимеризации с учетом уравнений (III-108), (III-109), (III-111) и (III-112) при допущении постоянства $[M^-]$ можно представить следующим образом:

$$w = \frac{k_и k_р K\,[M]^2\,[KNH_2]}{k^S_{пер}\,[NH_3]\,[K^+]} \qquad \text{(III-113)}$$

и

$$w = \frac{k_и k_р\,[M]^2\,[NH_2^-]}{k^S_{пер}\,[NH_3]}. \qquad \text{(III-114)}$$

Когда $[NH_2^-]=[K^+]$ (т. е. в систему не вводят дополнительно ионы калия), последнее выражение можно с учетом (III-107а) привести к виду

$$w = \frac{k_и k_р K^{0,5}\,[M]^2\,[KNH_2]^{0,5}}{k^S_{пер}\,[NH]_3}. \qquad \text{(III-115)}$$

Среднечисловую степень полимеризации находим, разделив уравнение (III-111) на (III-112):

$$\bar{x}_n = \frac{k_р\,[M]}{k^S_{пер}\,[NH_3]} = \frac{[M]}{C_S\,[NH_3]}, \qquad \text{(III-116)}$$

где $C_S = k^S{}_{пер}/k_р$ — константа передачи цепи на аммиак.

В отличие от полимеризации под действием амида калия, когда в инициировании участвуют в основном свободные ионы, при использовании металлорганических соединений процесс может протекать как с участием ионных пар, так и свободных ионов:

$$\begin{array}{l} M_n^- - Mt^+ \xrightarrow[k'_р]{+M} M_n - M^- - Mt^+ \\ \downarrow\uparrow K_д \\ M_n'^- + Mt^+ \xrightarrow[k''_р]{+M} M_nM^- + Mt^+ \end{array}$$

В этом случае экспериментально определяемая константа роста $k_р$ связана с константами роста на ионных парах ($k'_р$) и на свободных ионах ($k_р''$) соотношением

$$k_р = k'_р + k''_р\,(K_д/[C^*]^{0,5}), \qquad \text{(III-117)}$$

где [C*] — общая концентрация активных центров (растущих цепей).

На рис. III-17 показана зависимость $k_р$ от $1/[C^*]^{0,5}$. По отрезку, отсекаемому на оси ординат, определяют константу роста цепи на ионных парах $k'_р$, а по тангенсу угла наклона — произведение $k_р'' K_д$. Обычно $K_д$ находят из независимых измерений электрической проводимости и далее рассчитывают $k_р''$.

При полимеризации стирола при 25° в среде ТГФ под действием инициатора нафталин + щелочной металл получены следующие значения $k_р'$ и $k_р''$:

Металл	K (для α-метилстирола)	Na	Li	Cs
$k'_р$, л/(моль·с) . . .	0,012	30	130	160
$k_р''$, л/(моль·с) . . .	7	$5 \cdot 10^3$	$13 \cdot 10^4$	—

Приведенные данные подтверждают отмеченные выше положения о том, что скорость полимеризации на свободных ионах существенно выше, чем на ионных парах. Однако приведенные значения $k_р$ относятся как к контактным, так и к разделенным ионным парам. Вклад в инициирование тех или иных типов ионных пар определяют полимеризацией в присутствии буферных систем, исключающих ионизацию ионных пар.

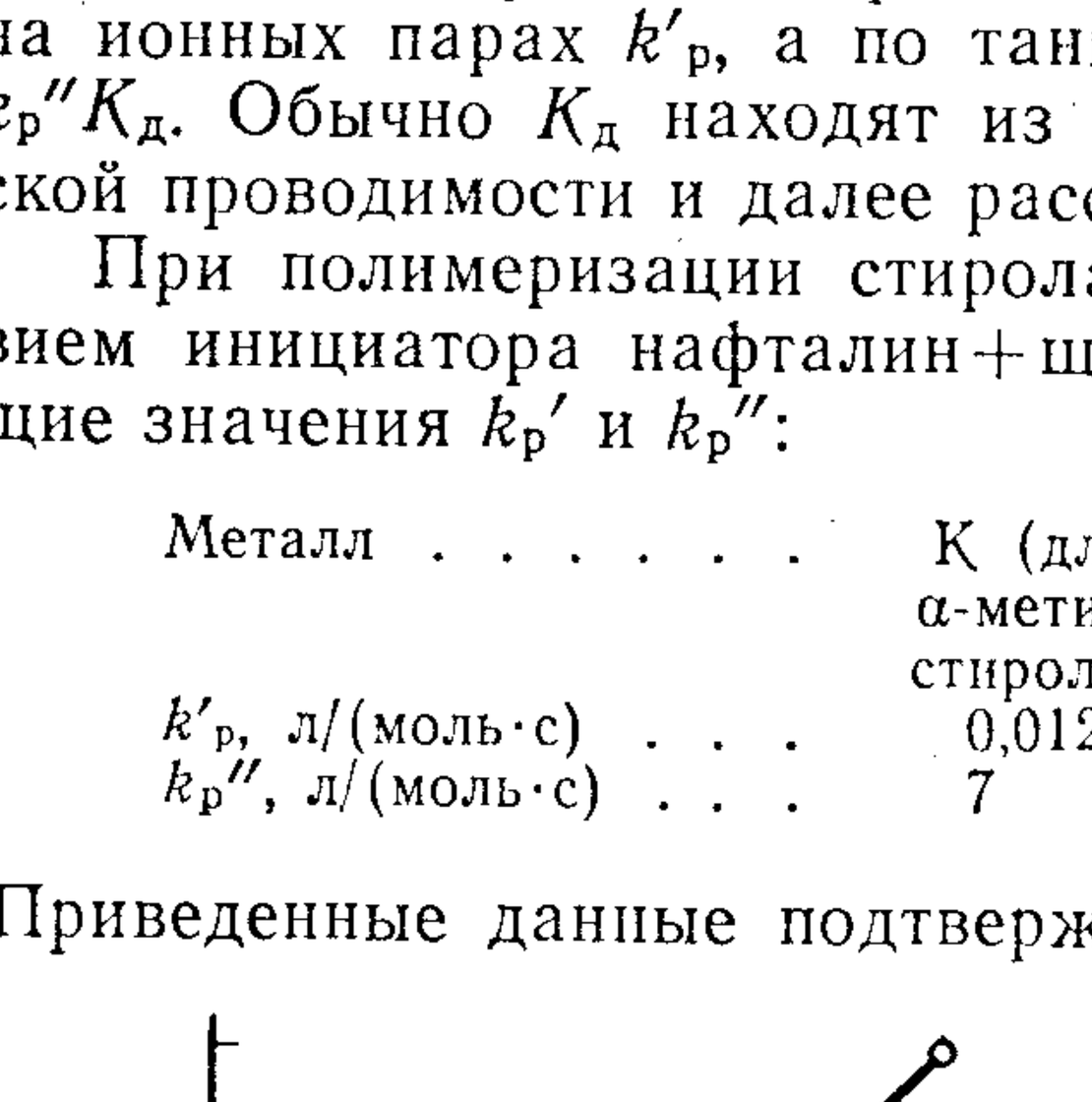


Рис. III-17. Зависимость константы скорости роста цепи от обратной концентрации инициатора для полимеризации стирола в ТГФ под действием системы нафталин — натрий при 25°

Молекулярные массы образующихся полимеров вычисляют по уравнению (III-86). Помимо общего для всех видов ионной полимеризации способа регулирования размеров образующихся цепей подбором концентраций мономера и инициатора в анионных системах возможен и иной путь — последовательное дозирование новых порций мономера в реакционную смесь после завершения полимеризации. Наличие в этой системе «живых» макромолекул делает возможным их дальнейший рост. Одновременно возможен и обратный процесс — деполимеризация:

$$M_n^* + M \rightleftarrows M_{n+1}^*$$

Положение этого равновесия при данной температуре зависит от природы растущих цепей и от критической (равновесной) кон-

центрации мономера $[M]_{кр}$. Естественно, что $[M]_{кр}$, как термодинамическая величина, не зависит от способа синтеза «живой» цепи, т. е. от типа инициатора, полярности среды, а определяется только изменением энтальпии и энтропии [см. уравнения (III-44) и (III-45)]. Деполимеризация с участием «живых» цепей способствует выравниванию полидисперсности в тех случаях, когда она является достаточно большой (например, при $k_и < k_р$).

Стереорегулирование при анионной полимеризации неполярных мономеров. Изменение кинетики полимеризации, обусловленное влиянием природы противоиона и полярности среды, способствует изменению микроструктуры образующихся полимеров. Например, для полимеризации изопрена получены следующие данные:

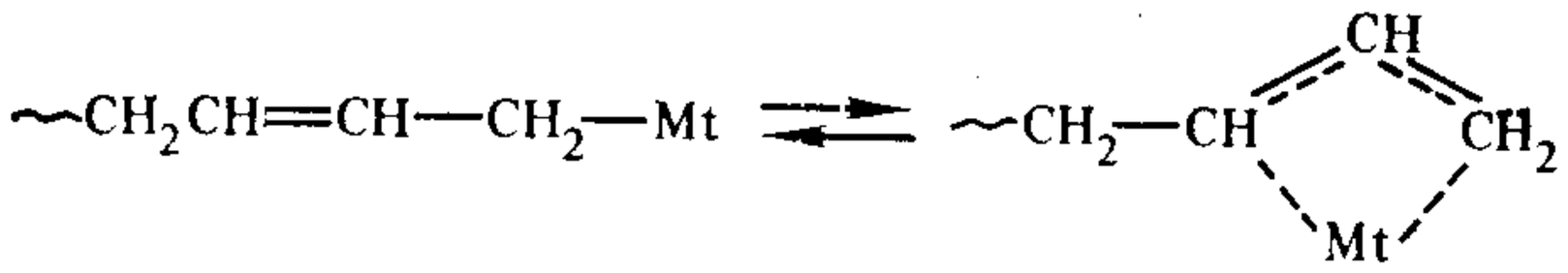
Инициатор	C_2H_5Li	*н*-C_4H_9Li	Na	Rb	Ba
Растворитель	Пентан	ТГФ	Циклогексан	Пентан	Гексан
Содержание (%):					
цис-звеньев	94	0	29	5	71
транс-звеньев	0	0	29	47	0

Как видно, в некоторых случаях возможно получение полиизопрена с преимущественным содержанием 1,4-*цис*-звеньев. Аналогично при полимеризации бутадиена под действием *н*-C_4H_9Li в неполярных средах можно регулировать строение образующихся цепей полибутадиена, используя полярные добавки в количестве, близком к эквивалентному по отношению к инициатору:

Добавка	Нет	Диэтиловый эфир	ТГФ	2,3-Диметоксибутан	Тетраметилэтилендиамин
Содержание звеньев, %:					
1,4-*цис*	37	36	20	8	10
1,4-*транс*	53	46	40	10	10
1,2-звенья	10	18	40	82	80

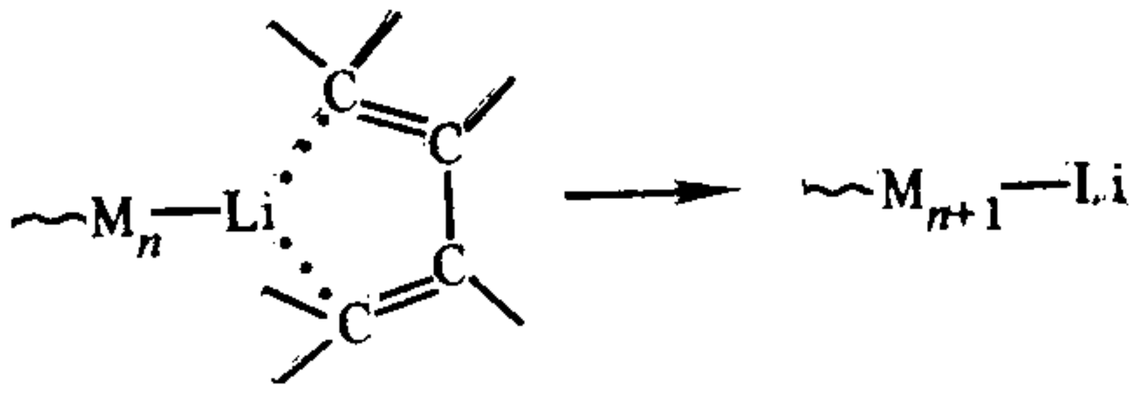
Регулировать микроструктуру цепей при анионной полимеризации можно следующими приемами: изменением природы противоиона в неполярной среде (Li→Na→K→Rb); переходом от неполярной среды к полярной без изменения природы противоиона; введением малой порции электронодонора (сильного основания Льюиса) без изменения остальных параметров системы.

Причины, обусловливающие тот или иной вид соединения звеньев в цепи, заключаются в особенностях строения концевого фрагмента и в специфике взаимодействия растущего конца или противоиона с мономером. Так, при полимеризации бутадиена под действием щелочных металлов или металлорганических соединений концевые алкенильные группы могут переходить в π-аллильные:



А *Б*

Установлено, что в углеводородной среде для Mt=Li характерна структура А, а в среде ТГФ — Б. Поэтому различия в строении цепей полибутадиена могут быть обусловлены особенностями строения концевого фрагмента цепи. Природа противоиона влияет на предшествующий акту присоединения характер комплексообразования с ним мономера:



Такое комплексообразование можно рассматривать как ориентирующий акт, определяющий строение звена в последующем процессе присоединения мономера к цепи.

В системах с электронодонорами D, присутствующими в эквивалентном по отношению к активным центрам количестве, вероятными промежуточными образованиями являются:

(π-комплекс)

В

(комплекс диполь-дипольного типа)

Г

Возникновение комплексов диполь-дипольного типа Г возможно и в случае других металлов, если противоион Mt^+ не обладает достаточными акцепторными свойствами для образования π-комплексов с мономером (высшие щелочные металлы).

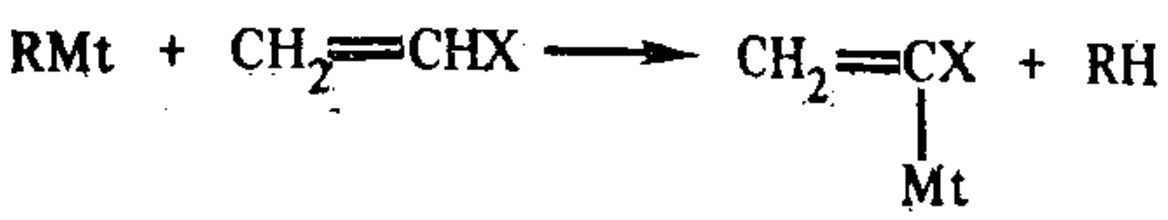
Следовательно, при реакции роста на ионных парах основным фактором, определяющим структуру цепи, является акцепторная способность противоиона, от которой зависит наличие или отсутствие предориентационных эффектов. Конечный эффект зависит еще и от стереохимии перехода молекулы мономера из комплекса к растущей цепи, для которого важна природа мономера.

Отсутствие предварительной ориентации, так же как и π-аллильное состояние концевой связи C—Mt, приводит в случае диенов (бутадиен, изопрен) к преимущественному образованию 1,2- или 3,4-звеньев. Однако образования стереорегулярных полимеров

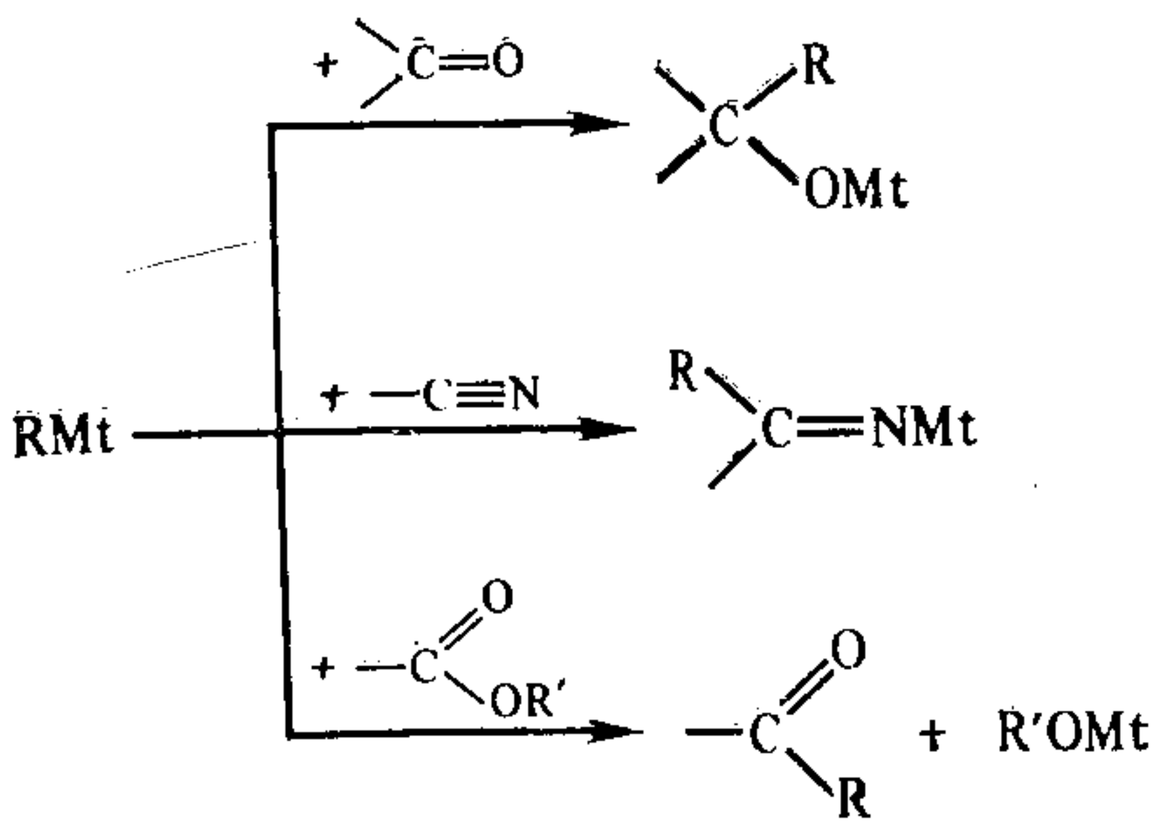
при анионной полимеризации неполярных мономеров не наблюдается.

Анионная полимеризация полярных ненасыщенных мономеров. В связи с существенным влиянием на анионную полимеризацию полярности среды и даже небольших добавок полярных веществ очевидно, что полимеризация полярных мономеров имеет ряд особенностей, обусловленных их природой. Наиболее изученными мономерами подобного типа являются акрилонитрил, винилхлорид, акриловые и метакриловые эфиры; реакционная способность аналогичных соединений по отношению к анионным агентам значительно превосходит активность неполярных ненасыщенных мономеров.

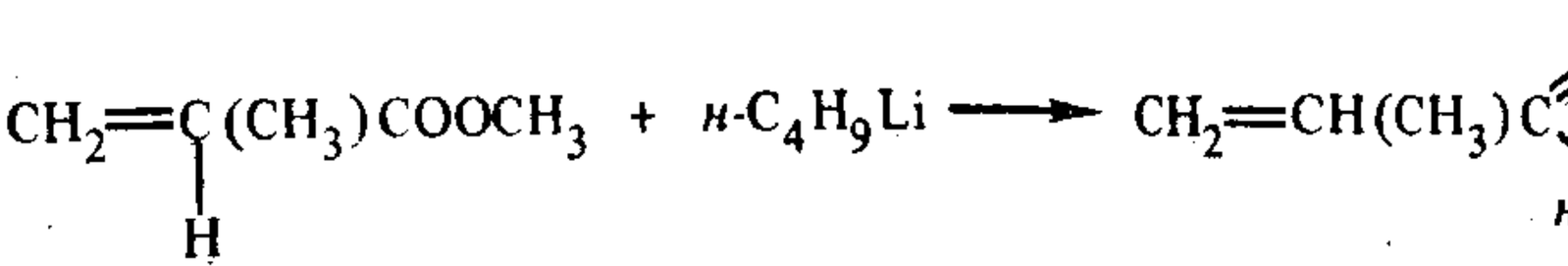
Специфической особенностью анионной полимеризации полярных мономеров является возможность протекания побочных реакций с участием инициатора и мономера. Для металлорганических соединений это могут быть реакции металлирования



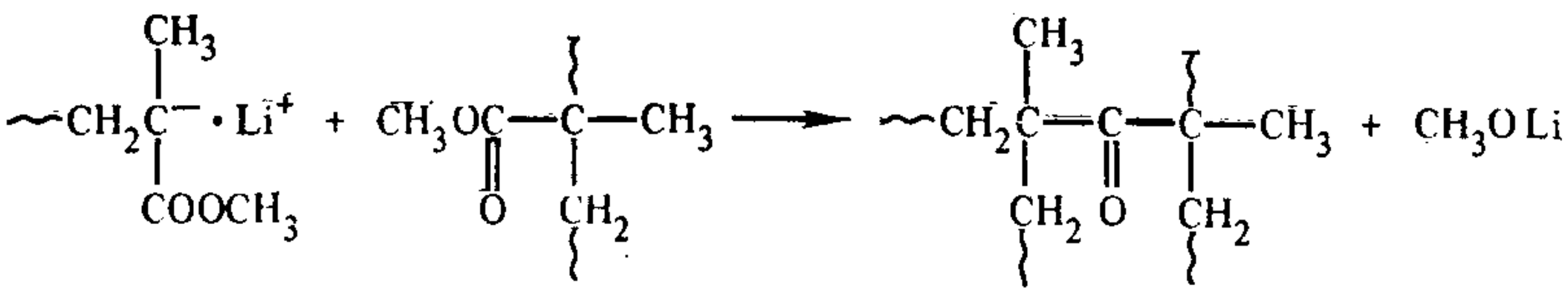
или замещения



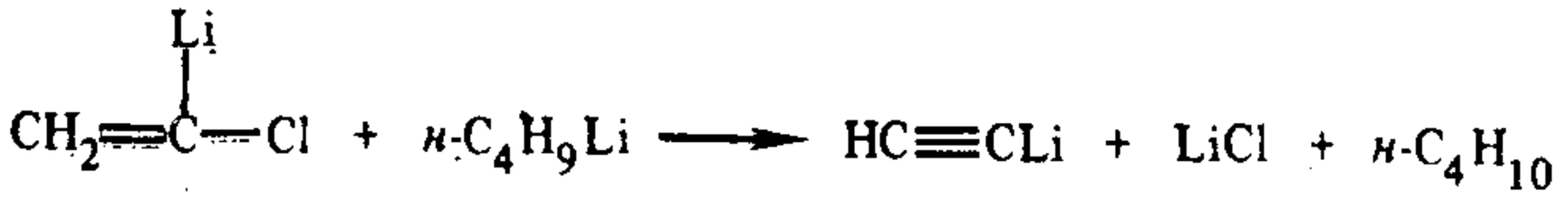
Примером реакции металлирования является взаимодействие *н*-бутиллития с акрилонитрилом: в гексане при 30° с выходом 14% образуется *н*-бутан, а в среде более полярного ТГФ даже при —78° его количество повышается до 78%. Тот же *н*-бутиллитий реагирует с метилметакрилатом:



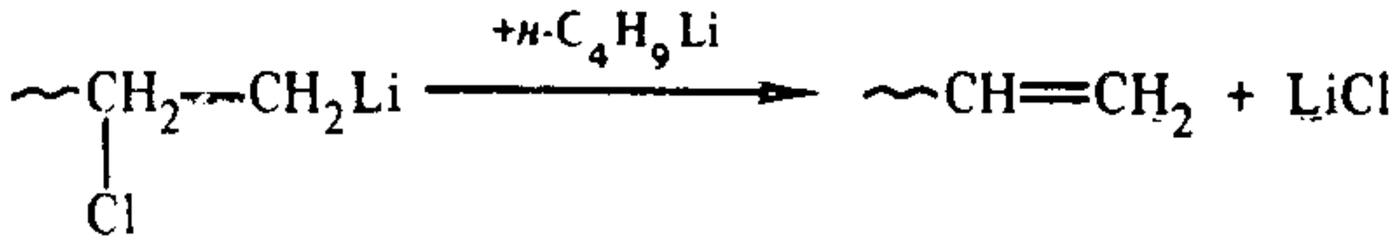
причем метилат лития не проявляет активности по отношению к метилметакрилату, поэтому последняя реакция есть процесс дезактивации инициатора. Аналогичная реакция протекает также и с участием концевых активных центров и боковых групп уже образовавшихся цепей, например:



В случае анионной полимеризации винилхлорида в присутствии *н*-BuLi возможна как реакция металлирования



так и непосредственное отщепление LiCl от концевого фрагмента:



Учет этих и других побочных реакций необходим при оценке как кинетики процесса, так и строения и размеров образующихся цепей.

В качестве примера рассмотрим анионную полимеризацию акриловых и метакриловых мономеров в присутствии соединений RMt, где Mt — щелочной металл или Mg. Отличительными особенностями их полимеризации являются:

— протекание процесса при низких температурах (—80÷—50°) с высокой скоростью и образованием полимеров большой молекулярной массы;

— быстрое расходование инициатора с эффективностью инициирования $\alpha \leqslant 0{,}1$ (чаще $\sim 0{,}01$), обусловленной протеканием побочных реакций;

— комплексообразование инициатора и активных центров с мономером.

Скорость полимеризации определяется по уравнению

$$w = \frac{k_и}{k'} k_р [C]_0^n [M]^m, \qquad \text{(III-118)}$$

где k' — суммарная константа всех побочных реакций инициатора; n и m — порядок реакции по инициатору и мономеру. Если порядки реакции инициирования и дезактивации совпадают, то отношение $k_и/k'$ тождественно эффективности инициирования (если они не совпадают, то эффективность инициирования выражают отношением скоростей реакций $\alpha = w_и/w'$).

Концентрацию активных центров определяют по уравнению (III-87), а в случае их дезактивации при повышенных температу-

рах и конверсиях — по уравнению (III-92). С учетом последнего уравнение (III-118) можно представить в виде

$$w = \frac{k_и}{k'} k_р [M]^m [C]_0^n \exp(-kt). \qquad \text{(III-119)}$$

Полученное уравнение справедливо для быстрого установления постоянной концентрации активных центров, т. е. при достаточно высоких скоростях реакций с константами $k_и$ и k'.

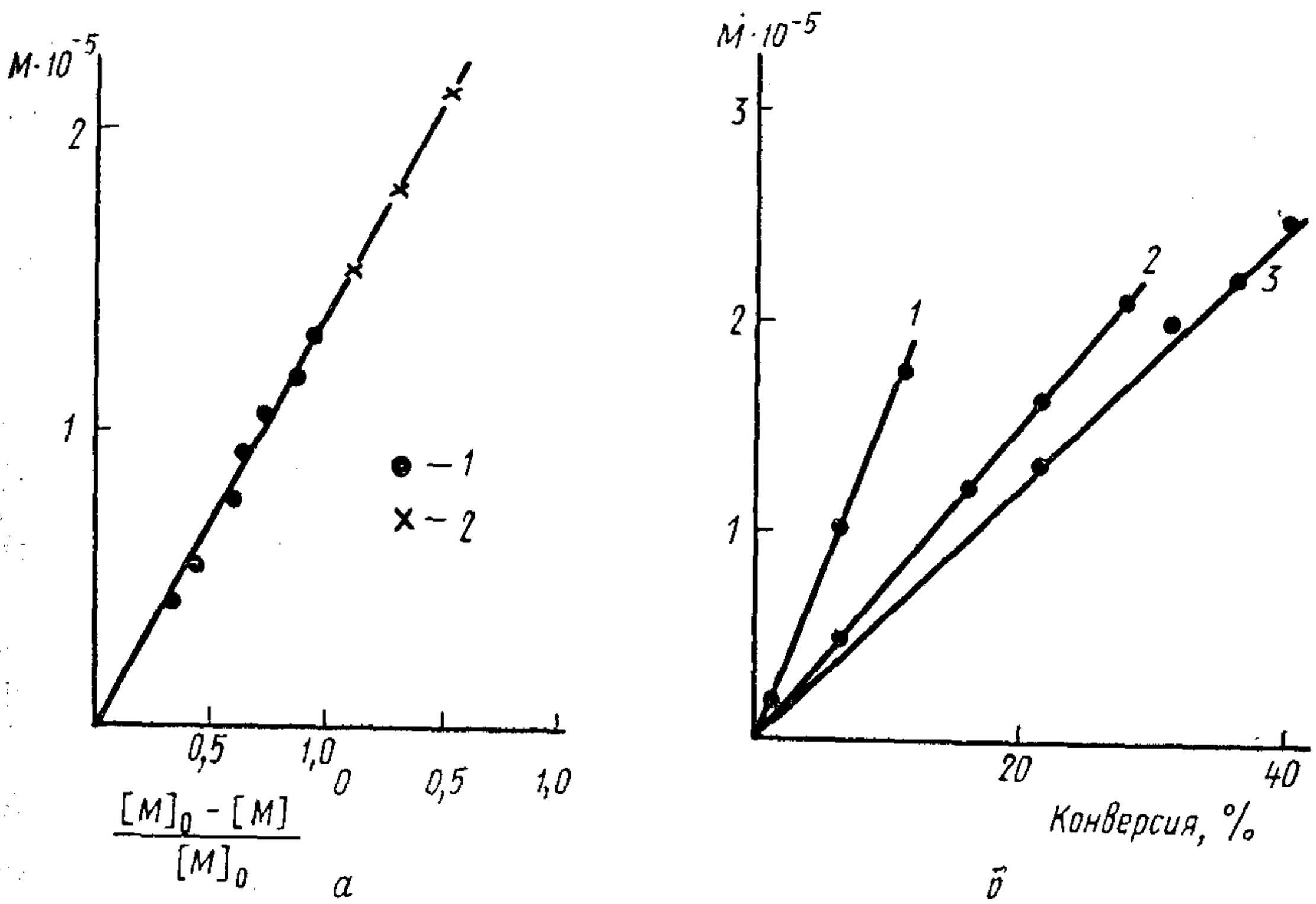


Рис. III-18. Изменение с конверсией молекулярной массы полиметилметакрилата (*а*) и полиакрилонитрила (*б*) в процессе полимеризации в толуоле при 60° (*а*) из 75° (*б*):

а — инициатор $C_4H_9Li \cdot Zn(C_2H_5)_2$; *1* — начальная полимеризация; *2* — после введения второй порции мономера; *б* — инициаторы: *1* — C_4H_9MgCl; *2* — $C_4H_9MgCl \cdot C_4H_9MgI$; *3* — $(C_4H_9)_2Mg$

Для среднечисловой степени полимеризации $\bar{x}_n$ макромолекул, образующихся из полярных мономеров в безобрывных процессах (с учетом эффективности инициирования α), справедливо уравнение

$$\bar{x}_n = \frac{[M]\varphi}{\alpha [C]_0}, \qquad \text{(III-120)}$$

где φ — конверсия. Это уравнение свидетельствует о линейной зависимости молекулярной массы от степени превращения и соблюдается во многих случаях анионной полимеризации полярных мономеров (рис. III-18).

Порядок реакции по инициатору и мономеру изменяется при переходе от одного инициатора к другому даже в одной и той же среде. Например, для процесса полимеризации метилметакрилата в толуоле в присутствии различных инициаторов:

Инициатор	$н$-C_4H_9Li	$н$-$C_4H_9Li(C_2H_5)_2Zn$	$н$-$(-C_4H_9)_3Mg_2I$
Порядок реакции по:			
мономеру	1,5	2	1
инициатору	0,5	2	1

Причины отличий в порядках реакции по исходным компонентам могут быть разными. Так, второй порядок по инициатору может быть следствием бимолекулярного генерирования активных центров; второй порядок по мономеру чаще связан с соотношением скоростей реакций инициирования и дезактивации инициатора, а также с комплексообразованием мономера и активного центра.

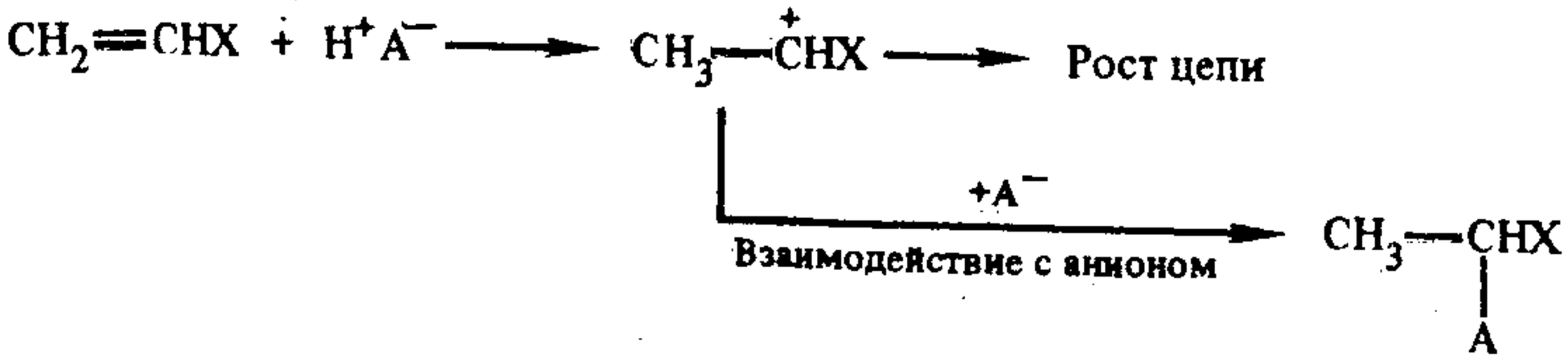
При анионной полимеризации акриловых мономеров возможно образование регулярно построенных макромолекул. Так, литийалкилы при низкой температуре и в условиях минимальной полярности среды способствуют образованию преимущественно изотактических полимеров. Повышение полярности среды (применение полярных растворителей или повышение концентрации мономера) вызывает возрастание в составе цепей синдиотактических последовательностей.

§ 3. Катионная полимеризация алкеновых мономеров

Катионной (электрофильной) полимеризацией называют процесс образования макромолекул, в котором активные растущие цепи несут положительный заряд. Для ненасыщенных мономеров с двойной связью C=C главным критерием способности к катионной полимеризации является нуклеофильность двойной связи. Поэтому заместители, увеличивающие электронную плотность на этой связи, повышают ее склонность к катионной полимеризации.

Инициирование катионной полимеризации. Инициатор катионной полимеризации является источником положительно заряженных частиц, возникающих либо самопроизвольно, либо в результате реакции с мономером или специально вводимым соединением. Обычно инициаторами служат вещества кислотного характера: протонные и апротонные кислоты, комплексы кислот Льюиса с соединениями-донорами электронов, соли карбония типа $Ph_3C^+X^-SbCl_6^-$, соли оксония вида $Et_3O^+ \cdot SbCl_6^-$ (табл. III-13).

Протонные кислоты используют для инициирования катионной полимеризации только в том случае, если образуемый ими анион не отличается сильной нуклеофильностью; в противном случае он образует с протонированным мономером ковалентную связь:



Из-за высокой нуклеофильности галогенов галогеноводородные кислоты не применяют в качестве инициаторов катионной полимеризации алкенов. Для полимеризации некоторых мономеров (например, высших ненасыщенных углеводородов, кумарона, индена) используют фосфорную, серную и хлорную кислоты, хотя при этом и получают, как правило, олигомеры.

Таблица III-13. Некоторые катионные инициаторы полимеризации алкенов

Инициатор	Катионный центр	Противоионы
Протонные кислоты	H+	HSO_4^-, ClO_4^-, $H_2PO_4^-$, CF_3COO^-
Соли карбония	$\diagdown C+$	BF_4^-, $SbCl_6^-$, SbF_6^-
Комплексы кислот Льюиса:		
с протонными основаниями	H+	$[BF_3OH]^-$, $[AlCl_3OH]^-$, $[TiCl_4OH]^-$, $[SnCl_4OH]^-$
с апротонными основаниями	$\diagdown C+$	$[BF_3OR]^-$, $[AlCl_4]^-$, $[SnCl_5]^-$

Кислоты Льюиса — $AlCl_3$, BF_3, $SnCl_4$, $ZnCl_2$, $TiCl_4$ и другие используют для низкотемпературной катионной полимеризации алкенов, приводящей к образованию высокомолекулярных полимеров. Указанные кислоты обычно применяют в комбинации с протонодонорными или другими добавками. Так, изобутилен не чувствителен к сухому BF_3, но мгновенно полимеризуется при добавлении следовых качеств воды; активатор (вода) реагирует с инициатором с образованием комплекса, который протонирует мономер и формирует инициирующие дальнейший рост цепи катионные частицы:

$$BF_3 + HOH \rightleftarrows H^+ [BF_3OH^-]$$

В общем случае процесс инициирования катионной полимеризации в присутствии кислот Льюиса и активирующих добавок можно представить схемой:

$$C + RH \overset{K}{\rightleftharpoons} H^+ (CR)^- \qquad \text{(III-121)}$$

$$H^+ (CR)^- + M \xrightarrow{k_и} HM^+ (CR)^- \qquad \text{(III-122)}$$

где C, RH, M — инициатор, активатор и мономер соответственно. Что касается таких активаторов, как алкилгалогениды, например в системе

$$AlCl_3 + (CH_3)_3 CCl \rightleftarrows (CH_3)_3 C^+ \cdot AlCl_4^-$$

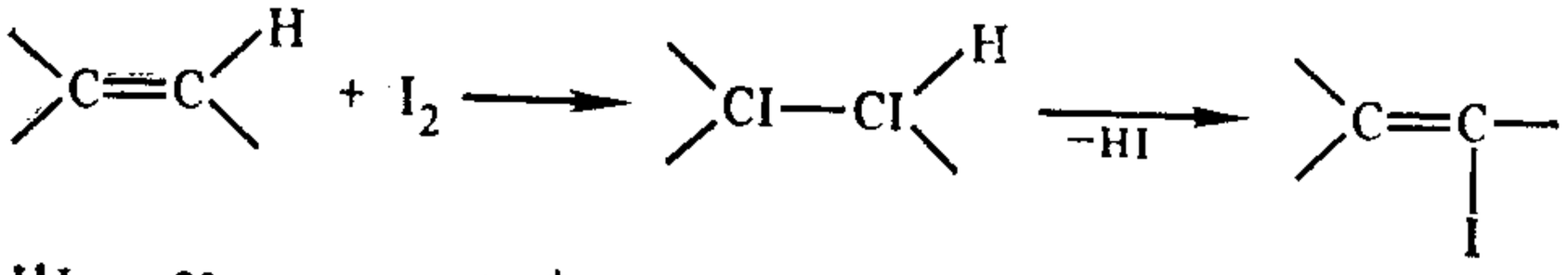
то образование инициирующих катионных частиц здесь возможно только с участием мономера:

$$M + AlCl_3 + (CH_3)_3CCl \xrightarrow{k_и} (CH_3)_3CM^+ \cdot AlCl_4^-$$

Принципиально возможен катализ только одной кислотой Льюиса, если она способна к образованию ионной пары:

$$2AlBr_3 \rightleftarrows [AlBr_2]^+ [AlBr_4]^-$$

Кроме указанных выше в качестве инициаторов катионной полимеризации возможно использование I_2, Cu^{2+}, а также излучений с высокой энергией. Каталитическое действие иода основано на следующих превращениях:



$$HI + 2I_2 \longrightarrow HI_2^+ + I_3^-$$

Как видно, HI выполняет функцию активатора по отношению к I_2. Ион Cu^{2+} инициирует полимеризацию либо путем окисления π-связи (переход электрона от мономера к Cu^{2+}), либо присоединением по π-связи.

Для солей карбония возможен механизм инициирования, состоящий в переносе электрона от мономера на катион с образованием свободного радикала и катион-радикала мономера:

$$R^+ + M \rightarrow R^\cdot + M^{\dot{+}}$$

Образующиеся по этой схеме свободные радикалы отличаются высокой стабильностью и как инициирующие агенты приниматься во внимание не должны.

Исходя из схем реакций (III-121) и (III-122), выражение для скорости инициирования катионной полимеризации можно представить в виде

$$w_и = Kk_и [C][RH][M]. \qquad (III\text{-}123)$$

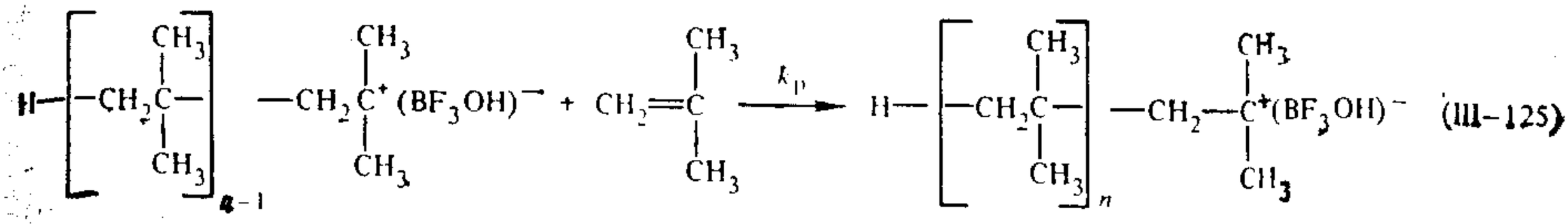
Это уравнение можно упростить в зависимости от того, какая из двух реакций — (III-121) или (III-122) — является определяющей. Если наиболее медленной является реакция (III-121), то скорость инициирования не будет зависеть от концентрации мономера

$$w_и + Kk'_и [C][RH]. \qquad (III\text{-}124)$$

Если же равновесие реакции (III-121) полностью сдвинуто вправо, то все зависит от соотношения инициатора и активатора: при избытке инициатора уравнение (III-123) можно записать: $w_и = Kk''[RH][M]$, а при избытке активатора — $w_и = k'''[C][M]$.

Рост цепи при катионной полимеризации. Независимо от типа инициатора (H^+, $\equiv C^+$, R_3O^+ и т. д.) после первого акта

взаимодействия с ненасыщенным соединением активным центром, осуществляющим рост цепи, становится ион карбония, который последовательно присоединяет молекулы мономера. Например, для полимеризации изобутилена



(III-125)

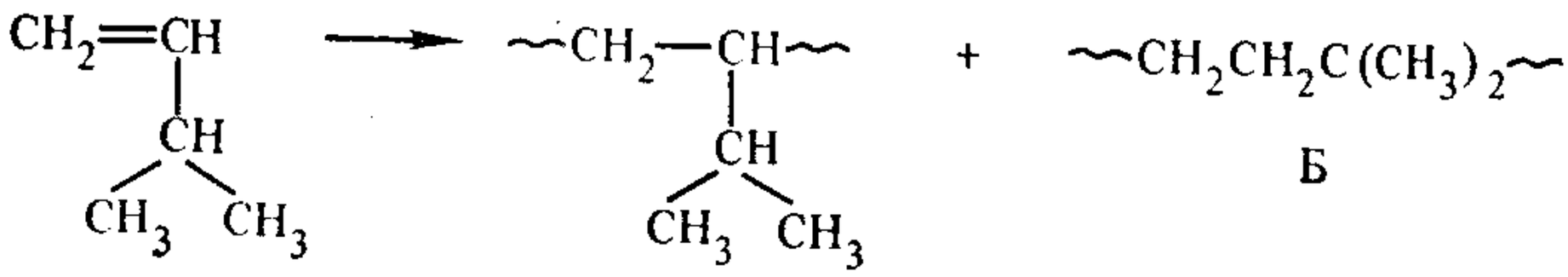
или в общем виде

$$HM_{n-1}M^+ (CR)^- + M \xrightarrow{k_p} HM_nM^+ (CR)^-$$

Скорость реакции роста цепи определяют обычным образом

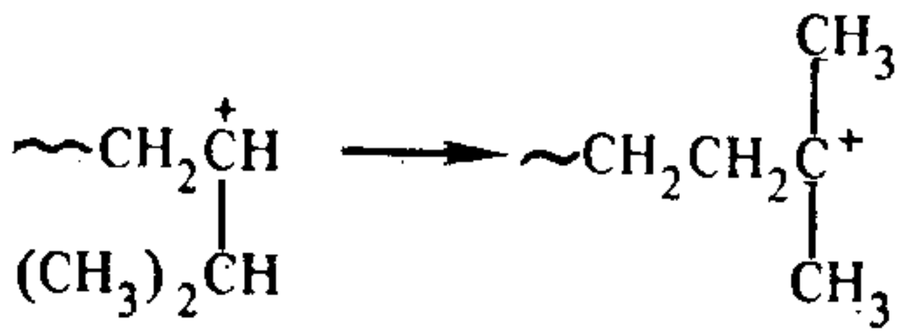
$$w_p = k_p [HM_nM^+ (CR)^-] [M] \text{ или } w_p = k_p [M^+] [M]. \quad \text{(III-126)}$$

Рост цепи в некоторых случаях может осложняться процессами внутримолекулярной перегруппировки. Так, продукт полимеризации 3-метилбутена-1 содержит как нормальные звенья А, так и изомеризованные фрагменты Б в соотношении, зависящем от температуры:



А Б

В поли-3-метилбутене, синтезированном при —130 и —100°, содержится соответственно 0 и 30% звеньев А. Полимеризацию такого рода называют изомеризационной; изомеризация протекает путем гидридного перемещения, происходящего быстрее, чем присоединение следующей молекулы мономера:



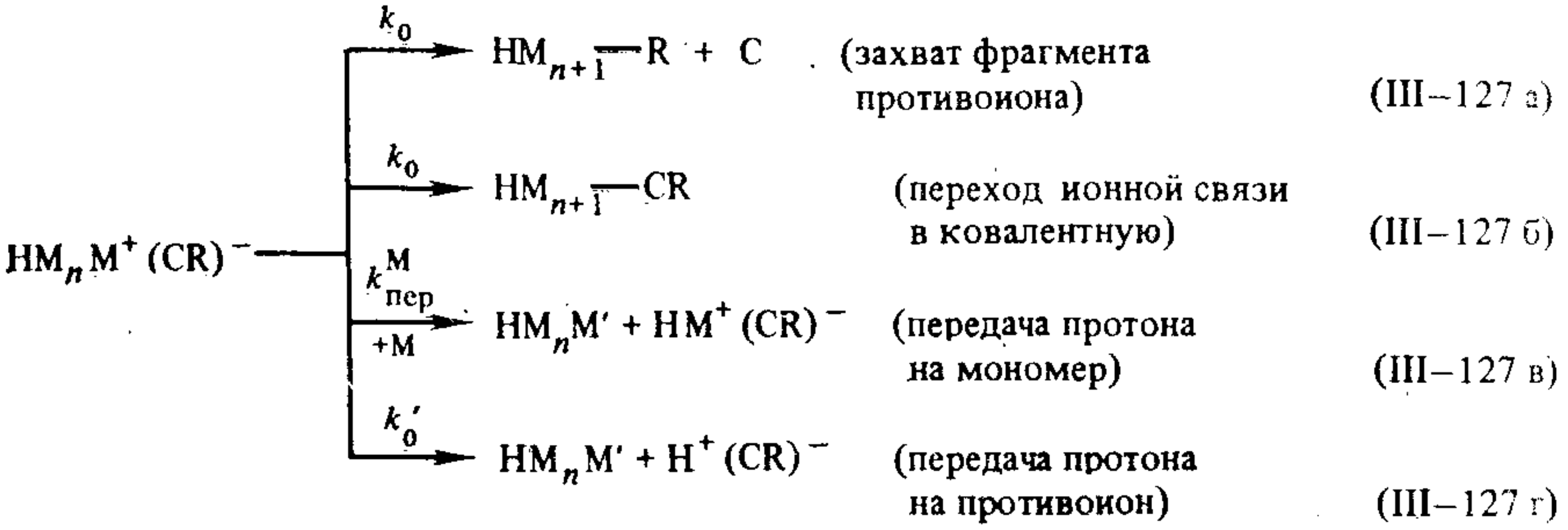
A^+ $Б^+$

Изомерный ион $Б^+$ представляет собой третичный ион карбония и является более стабильным, чем вторичный катион A^+. К изомеризационной полимеризации способны и другие олефины C_7—C_8.

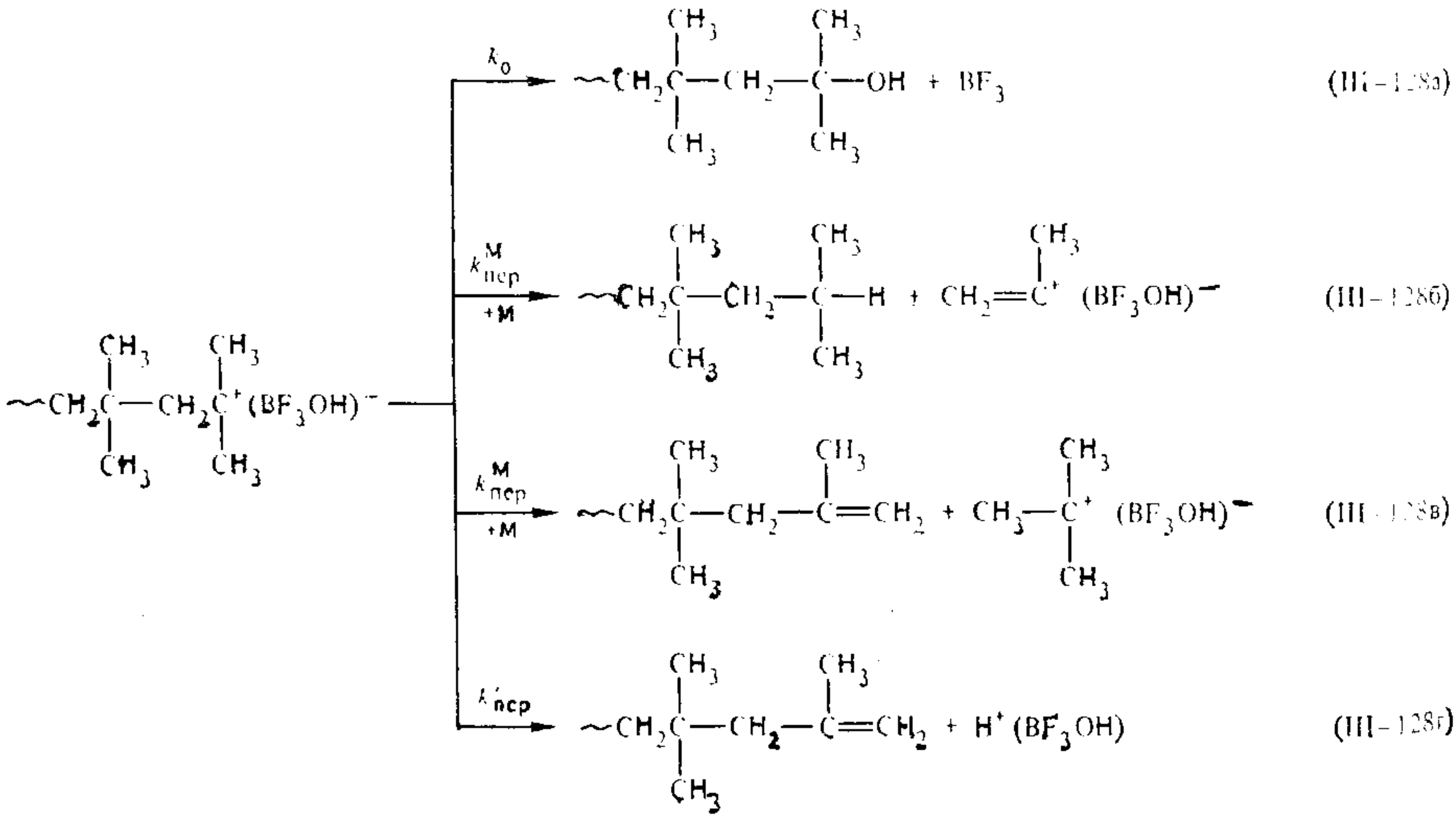
Обрыв цепи катионной полимеризации имеет гораздо большее значение, чем в анионном процессе. При анионной полимеризации возможно создание условий для безобрывного роста цепей и длительное сохранение постоянной концентрации «живых» макромолекул; это позволяет многократно «оживлять» процесс введением

дополнительных качеств мономера и наращивать, тем самым, длину цепей.

В катионной полимеризации продолжительность жизни активных центров, как правило, невелика. В случае катионной полимеризации, например стирола и изопрена, это является основной причиной образования продуктов со степенью полимеризации не выше 50. Общим свойством активных центров типа $\sim M_nM^+$ является тенденция к стабилизации путем отщепления протона, захвата какого-либо аниона или изомеризации в более устойчивое состояние. Поэтому возможность образования высокомолекулярного полимера при катионном инициировании определяется соотношением процессов роста и стабилизации активных центров. Рассмотрим схемы реакций обрыва и передачи цепи в катионной полимеризации:

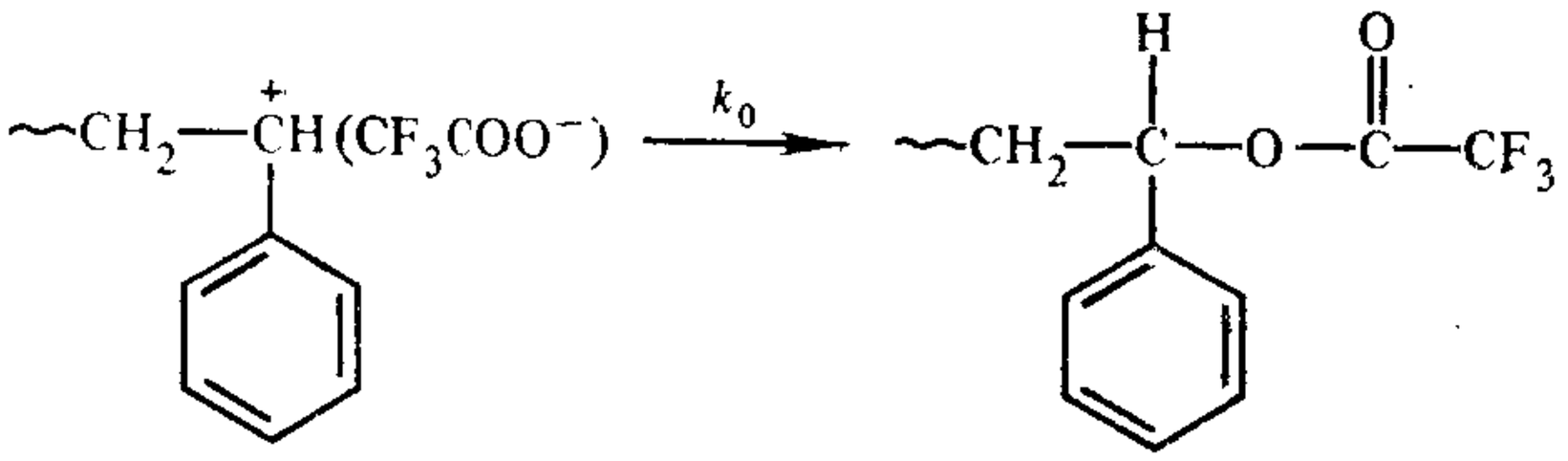


Так, при полимеризации изобутилена в присутствии $H^+(BF_3OH)^-$ указанные реакции обрыва и передачи цепи [кроме (III-127б)] протекают следующим образом:



Реакции (III-128б) и (III-128в) кинетически неразличимы, но первая приводит к образованию насыщенного концевого фрагмента цепи, а вторая — ненасыщенного, так же как и реакция (III-128г). Отмеченные три реакции схожи тем, что в результате их протекания кинетическая цепь не обрывается, а каждая частица комплекса инициатор — активатор (инициатор — мономер — активатор) способна начать рост новой цепи.

Примером образования ковалентной связи при взаимодействии с противоионом [реакция (III-127б)] является обрыв цепи при полимеризации стирола трифторуксусной кислотой:



Кинетическому обрыву цепи соответствуют лишь реакции (III-127а) и (III-127б), причем вторая характерна только для процессов, инициируемых протонными кислотами и I_2. Кинетические уравнения реакций обрыва различны для каждого из процессов (III-127а) — (III-127г). Так, для мономолекулярного обрыва цепи вследствие перегруппировки ионной пары [реакция (III-127г)] можно записать

$$w_0 = k_0 \left[HM_n^+ (RC)^-\right]. \qquad \text{(III-129)}$$

Учитывая реакции (III-127а), (III-127в) и (III-127г) как наиболее общие, среднечисловую степень полимеризации образующихся макромолекул можно выразить следующими уравнениями:

$$\bar{x} = \frac{w_p}{w_0 + \Sigma w_{пер}} = \frac{k\,[M^+]\,[M]}{k_0\,[M^+] + k^M_{пер}\,[M^+]\,[M] + k'_{пер}\,[M^+]} =$$

$$= \frac{k_p\,[M]}{k_0 + k^M_{пер}\,[M] + k'_{пер}} \qquad \text{(III-130)}$$

или

$$\frac{1}{\bar{x}_n} = \frac{k_0 + k'_{пер}}{k_p\,[M]} + \frac{k^M_{пер}}{k_p}. \qquad \text{(III-131)}$$

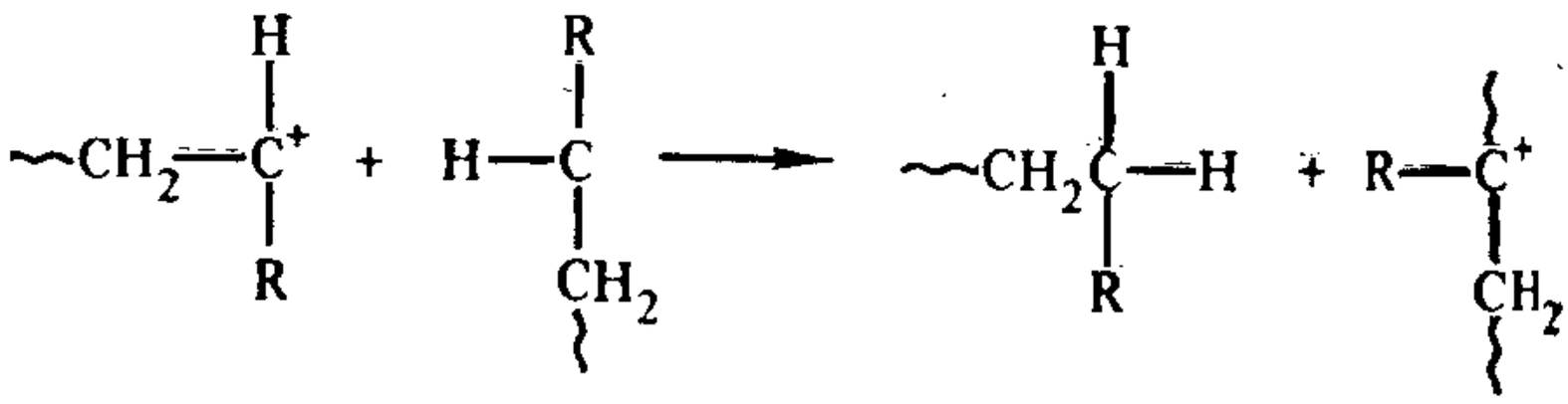
При отсутствии других бимолекулярных реакций ограничения материального роста цепей (например, передачи цепи на растворитель) уравнение (III-131) можно использовать для определения C_M ($C_M = k^M_{пер}/k_p$) по отрезку, отсекаемому на оси ординат в системе координат $\frac{1}{\bar{x}_n} - \frac{1}{[M]}$. По тангенсу угла наклона этой зависимости вычисляют отношение констант $(k_0 + k'_{пер})/k_p$.

Кроме передачи цепи на мономер возможны и реакции передачи на растворитель, примеси или на специально вводимые вещества:

$$HM_nM^+(CR)^- + XA \xrightarrow{k_{пер}^{XA}} HM_nMA + XCR$$

Передатчиками XA могут быть вода, спирты, кислоты, ангидриды, простые и сложные эфиры, амины и другие соединения.

При передаче цепи на полимер, например, при катионной полимеризации α-олефинов (пропилен), образуются только олигомеры, так как растущие частицы представляют собой очень активные вторичные ионы карбония, отрывающие третичные атомы водорода от полимера:



Многие из передатчиков цепи (вода, спирты) часто используют в качестве активаторов, поэтому применение их в количествах, превышающих эквивалентное по отношению к инициатору, может привести к возрастанию доли процессов передачи цепи и к понижению молекулярной массы.

Кинетика катионной полимеризации в определяющей степени зависит от характера обрыва цепи. Для мономолекулярного обрыва [уравнения (III-127а) и (III-127г)] справедливы кинетические выражения (III-123), (III-126) и (III-129). Допуская, что концентрации активных центров в стационарном состоянии постоянны (т. е. $w_и = w_о$), из уравнений (III-123) и (III-129) имеем

$$[HM^+(CR)^-] = \frac{K k_и [C][RH][M]}{k_o}, \qquad (III\text{-}132)$$

где $[HM^+(CR)^-] = [HM_nM^+(CR)^-]$.

Подставив значение концентрации активных центров из (III-132) в уравнение (III-126), получим

$$w_р = \frac{K k_и k_р [C][RH][M]^2}{k_o}. \qquad (III\text{-}133)$$

Среднечисловая степень полимеризации, определяемая как $\bar{x}_n = w_р / w_о$, с учетом (III-126) и (III-129) будет равна:

$$\bar{x}_n = \frac{k_р [M]}{k_o}. \qquad (III\text{-}134)$$

Если ограничение полимерной цепи происходит путем передачи цепи на мономер [бимолекулярная реакция (III-127в)], то концентрацию активных центров можно выразить

$$[\mathrm{HM^+\,(CR)^-}] = \frac{K k_и\,[\mathrm{C}]\,[\mathrm{RH}]}{k_o}\,, \qquad \text{(III-135)}$$

а скорость и степень полимеризации — соответственно

$$w_р = \frac{K k_и k_р}{k_{пер}^{M}}\,[\mathrm{C}]\,[\mathrm{RH}]\,[\mathrm{M}], \qquad \text{(III-136)}$$

$$\bar{x}_n = \frac{k_р}{k_{пер}^{M}} = \frac{1}{C_M}\,. \qquad \text{(III-137)}$$

Аналогично, если преобладает передача цепи на агент ХА, то

$$\left[\mathrm{HM}_n^+\,(\mathrm{CR})^-\right] = \frac{K k_и\,[\mathrm{C}]\,[\mathrm{RH}]\,[\mathrm{M}]}{k_{пер}^{XA}\,[\mathrm{XA}]} \qquad \text{(III-138)}$$

и

$$w_р = \frac{K k_и k_р}{k_{пер}^{XA}\,[\mathrm{XA}]}\,[\mathrm{C}]\,[\mathrm{RH}]\,[\mathrm{M}]^2. \qquad \text{(III-139)}$$

Среднечисловая степень полимеризации равна:

$$\bar{x}_n = \frac{k_р\,[\mathrm{M}]}{k_{пер}^{XA}\,[\mathrm{XA}]} = \frac{[\mathrm{M}]}{C_{XA}\,[\mathrm{XA}]}\,. \qquad \text{(III-140)}$$

Катионная полимеризация, как и радикальная, является экзотермической реакцией. Энергию активации для процесса образования полимера с данной скоростью (E_w) и данной степенью полимеризации ($E_{\bar{x}_n}$) можно представить уравнениями:

$$E_w = E_и + E_р - E_o, \qquad \text{(III-141)}$$

$$E_{x_n} = E_р - E_o, \qquad \text{(III-142)}$$

где $E_и$, $E_р$ и E_o — энергия активации стадий инициирования, роста и обрыва цепи соответственно. Если ограничение цепи происходит путем ее передачи, то E_o заменяют на $E_{пер}$. Рост цепи путем присоединения иона к мономеру в малополярной среде не требует больших энергетических затрат, поэтому значения $E_и$ и E_o почти всегда превышают $E_р$. Суммарное значение E_w для катионной полимеризации находится в пределах 41,6—62,4 кДж/моль. Для некоторых систем величина E_w является отрицательной, что свидетельствует о повышении скорости с понижением температуры. Для одного и того же мономера величина E_w может изменяться в зависимости от типа инициатора, природы сокатализатора и растворителей (табл. III-14). Как видно из этой таблицы, изменения энергии активации катионной полимеризации стирола связаны с природой инициирующей системы и сольватирующей способностью среды. Общей закономерностью является то, что независимо от

знака абсолютные значения энергии активации катионной полимеризации всегда ниже, чем радикальной.

Энергия активации E_{x_n} образования полимера со степенью полимеризации $\bar{x}_n$ всегда отрицательная, так как всегда $E_o > E_p$ независимо от способа обрыва. Отрицательные значения E_{x_n} показывают, что с ростом температуры степень полимеризации уменьшается. Абсолютные значения E_{x_n} выше в случае ограничения цепей в результате реакции передачи цепи, нежели при самопроизвольном обрыве или обрыве путем комбинации.

Таблица III-14. Энергия активации катионной полимеризации стирола

Инициирующая система	Растворитель	E_a, кДж/моль
$TiCl_4 + H_2O$	*Симм*-тетрахлорэтан	—35,7
$TiCl_4 + Cl_3CCOOH$	Толуол	—6,2
Cl_3CCOOH	Бромбензол	12,5
$SnCl_4 + H_2O$	Бензол	22,9
Cl_3CCOOH	*Симм*-тетрахлорэтан	33,3
	Нитрометан	58,2

Катионная полимеризация изобутилена и стирола. Полимеризация изобутилена под действием катионных инициаторов — единственный способ получения высокомолекулярного полиизобутилена. Изобутилен чрезвычайно активен по отношению к катионным агентам, что проявляется во взрывной скорости его полимеризации даже при —200°. Поэтому указанный процесс осуществляют в подходящих растворителях (этилен, тетрахлорэтан, CH_3Cl). Получение кинетических закономерностей затруднено, однако использование BF_3 как инициатора и D_2O в качестве активатора позволило установить, что формирование инициирующих катионов происходит в соответствии с уравнением (III-122), а обрыв — путем передачи протона от активного конца с формированием концевой двойной связи и исходного комплекса инициатор — активатор [реакция (III-127г)].

Более медленно протекает полимеризация изобутилена в углеводородных средах, при этом в присутствии $AlBr_3$ общая скорость процесса подчиняется зависимости

$$w = k\,[M]\,[AlBr_3]^2,$$

второй порядок по инициатору в которой обусловлен следующим превращением инициатора:

$$2AlBr_3 \rightleftarrows [AlBr_2]^+\,[AlBr_4]^-$$

При оценке зависимости молекулярной массы полиизобутилена от температуры установили разность энергии активации реакции роста и ограничения цепей. Если исходить из уравнения (III-130), то эту разность можно представить в виде

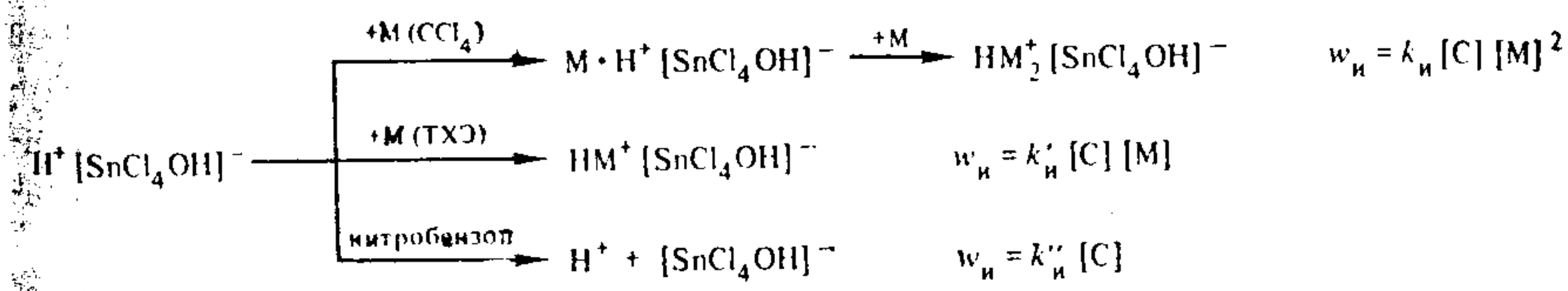
$$\Delta E = E_p - \left(E_0 + E^M_{пер} + E^{'}_{пер}\right).$$

При катионной полимеризации изобутилена значения ΔE лежат в весьма широких пределах, захватывая и отрицательные значения. Так, в случае его полимеризации под действием $AlCl_3$ в CH_2Cl_2 в интервале от —185 до —100° $\Delta E = -0{,}84$ кДж/моль, а $\bar{x}_n$ не зависит от концентрации мономера [см. уравнение (III-137)]. С повышением температуры степень полимеризации $\bar{x}_n$ начинает зависеть от концентрации мономера, а ΔE принимает значение —15,0 кДж/моль. Это обусловлено протеканием других реакций ограничения цепей помимо передачи цепи на мономер [см. уравнение (III-127в)].

В отличие от изобутилена стирол при катионной полимеризации за редким исключением образует лишь невысокомолекулярные продукты с молекулярной массой $\sim 10^3$, однако на его примере получен ряд важных для понимания механизма катионной полимеризации закономерностей. Так, в присутствии системы $H[SnCl_4OH]$ суммарная скорость полимеризации стирола изменяется в соответствии с уравнением $w = k[C][M]^m$ (k — общая константа скорости полимеризации), для которого ниже приведены значения порядка реакции по мономеру m при осуществлении процесса в различных растворителях:

Растворитель	CCl_4	*Симм*-тетрахлорэтан	Нитробензол
m	3	2	1

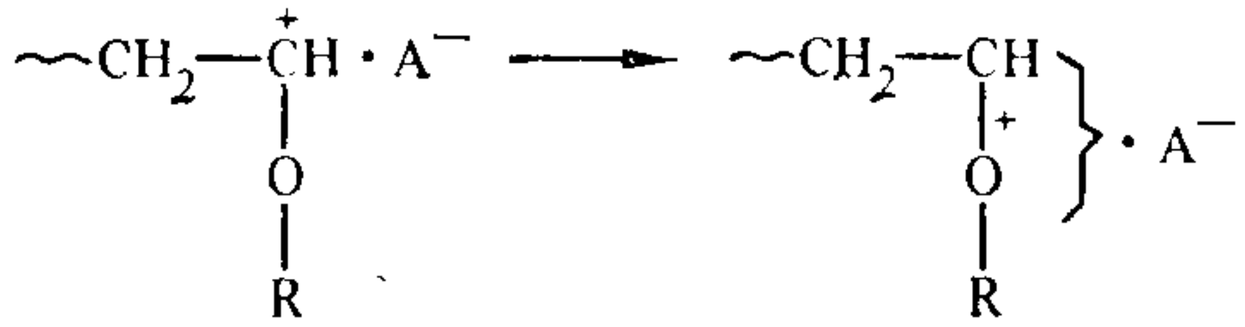
Различный порядок реакций по стиролу обусловлен влиянием полярности среды на механизм инициирования:



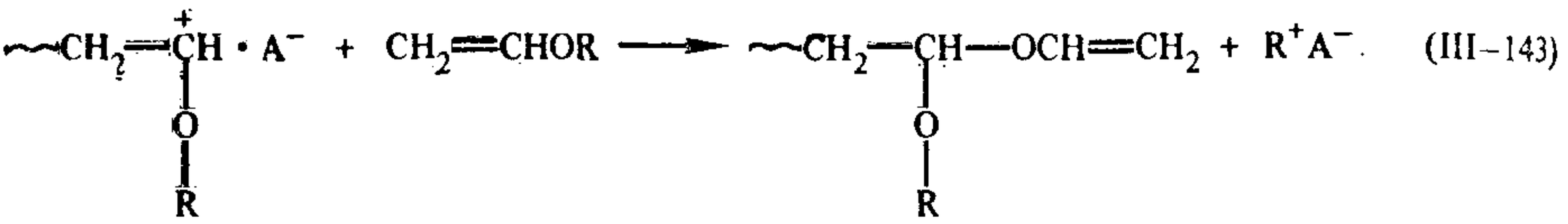
На примере аналога стирола — α-метилстирола — показано, что катионная полимеризация может привести и к образованию стереорегулярных полимеров: в среде *н*-гексан — хлороформ (7 : 5 по объему) в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ образующийся поли-α-метилстирол содержит 81% синдиотактических последовательностей, а при инициировании $TiCl_4$ в среде CH_2Cl_2 — 92%. Аналогичное явление наблюдается и при полимеризации замещенных в

ароматическом ядре производных α-метилстирола. Катионная полимеризация диенов (бутадиен, изопрен) приводит к формированию макромолекул, на 75—90% построенных из 1,4-*транс*-звеньев.

Катионная полимеризация простых виниловых эфиров общей формулы $CH_2=CHOR$ обнаруживает ряд специфических особенностей. Прежде всего это касается строения активного карбокатионного центра, для которого характерна делокализация положительного заряда между атомами C и O:

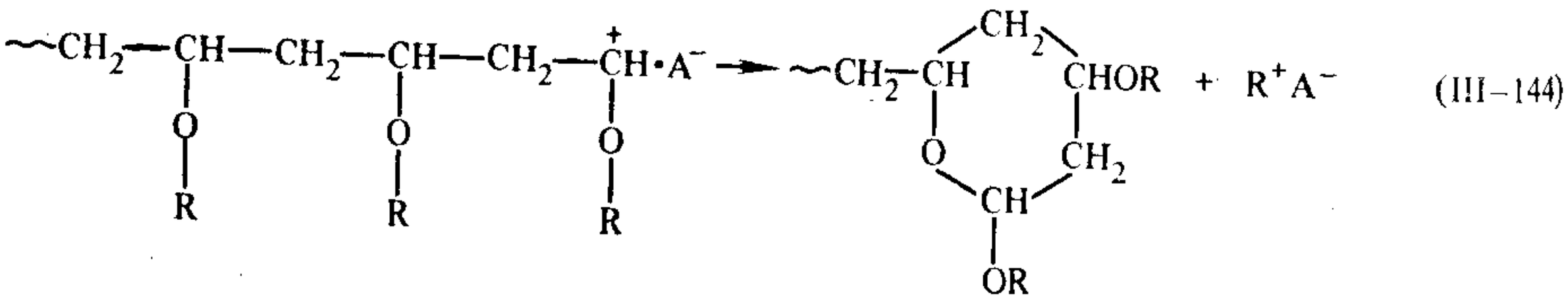


Вследствие сильно выраженного нуклеофильного характера двойной связи простые виниловые эфиры полимеризуются под действием любых катионных катализаторов, в том числе даже малоактивного $FeCl_3$. Образованию высокомолекулярных полимеров благоприятствует проведение процесса при низких температурах в неполярных средах. Реакциями ограничения цепи в этом случае являются передача цепи на мономер



(III–143)

и мономолекулярный обрыв с отщеплением активного катионного агента и формированием концевой циклической группировки:



(III–144)

Эти реакции протекают через промежуточное образование оксониевого иона за счет атома кислорода мономера [реакция (III-143)] или атома кислорода третьего звена от конца растущей цепи [реакция (III-144)].

Полимеризация простых виниловых эфиров в присутствии комплексов кислот Льюиса подчиняется уравнению $w=k[M]^2[C]$, а в присутствии иода — $w=k[M][C]^2$. Второй порядок по мономеру в первом случае обусловлен бимолекулярным характером обрыва цепи [уравнение (III-143)], а второй порядок по инициатору в случае иода — изложенным выше механизмом инициирования, требующим участия в формировании инициирующей частицы двух молекул иода (см. с. 206).

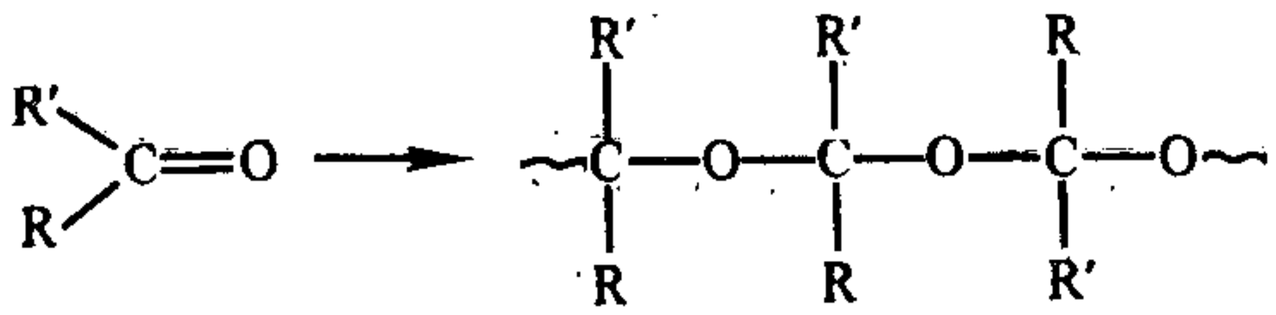
Катионная полимеризация простых виниловых эфиров позволяет синтезировать стереорегулярные полимеры. Ниже приведено содержание синдио- и изотактических последовательностей в макромолекулах, образующихся при катионной полимеризации некоторых эфиров в толуоле при —78° в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$:

Мономер	α-Метилизобутиловый эфир	Изобутиловый эфир	Триметилсиливиниловый эфир	Бензилвиниловый эфир
Содержание последовательностей (%):				
изотактических	70	69	91	94
синдиотактических	15	5	—	—

Основной причиной стереорегулирования при катионной полимеризации простых виниловых эфиров является рост цепи на связанных ионных парах; при повышении полярности среды, ослабляющей связь катионного центра растущей цепи с противоионом, эффект стереорегулирования исчезает. Следовательно, вероятной причиной стереорегулирования является определенная ориентация молекулы мономера на ионной паре активного центра с плавным переходом ориентированной молекулы в состав растущей цепи.

§ 4. Ионная полимеризация по карбонильной группе

Полимеризация по карбонильной группе приводит к образованию полимеров, основные цепи макромолекул которых состоят из чередующихся атомов С и О:



К полимеризации по карбонильной группе способны альдегиды (формальдегид, ацетальдегид, трихлорацетальдегид и другие алифатические альдегиды), кетоны (ацетон) и тиокетоны (гексафтортиоацетон, хотя в случае тиокетонов полимеризация идет по связи C=S) и некоторые другие карбонильные соединения.

Специфической особенностью полимеризации карбонильных соединений (за исключением формальдегида) является низкая предельная температура этого процесса:

Мономер	CH_2O (г)	CH_2O (р-р в CH_2Cl_2, 0,06 моль/л)	Ацетальдегид (чистый мономер)	Пропионовый альдегид (чистый мономер)	Трихлоруксусный альдегид (0,1 моль/л в пиридине)
$T_{пр}$, °С	126	30	—31	—31	12

При полимеризации по карбонильной группе низкие $T_{пр}$ обусловлены невысокими значениями энтальпии этого процесса, которая, например, для ацетальдегида равна ~29,3 кДж/моль, что значительно ниже, чем при полимеризации по двойной связи C=C (62,4—83,2 кДж/моль). Карбонильные соединения могут полимеризоваться с раскрытием связи C=O под действием как анионных, так и катионных инициаторов.

Таблица III-15. Некоторые кинетические характеристики анионной полимеризации формальдегида в среде диэтилового эфира

Инициатор	Температура, °С	Порядок реакции по		Суммарная энергия активации, кДж/моль
		мономеру	инициатору	
Дибутиламин	—58	1,7—2,6	—	17,0
Стеарат кальция *	—30	1	1	37,4
Грибутиламин	—78	1	1	16,2
Трифенилфосфин	—78	1	1	16,6

* В толуоле.

Анионная полимеризация протекает в присутствии веществ основного характера — соединений щелочных и щелочно-земельных металлов (гидроксиды, оксиды, соли карбоновых кислот), алкоксидов и алкилпроизводных алюминия, карбонилов переходных металлов. В случае наиболее изученной анионной полимеризации формальдегида чаще используют инициирование аминами и другими азотсодержащими основаниями, для которых возможны следующие схемы генерирования активных центров:

$$R_3N + H_2C=O \rightarrow R_3\overset{+}{N} - CH_2O^- \qquad (III\text{-}145)$$

$$R_3N + H_2O \rightarrow R_3\overset{+}{N}H \cdot OH^-; \quad CH_2O + {}^-OH \rightarrow HOCH_2O^-$$

Рост цепи происходит, как и при анионной полимеризации алкенов:

$$\sim CH_2O^- + CH_2O \rightarrow \sim CH_2OCH_2O^- \rightarrow \text{и т. д.} \qquad (III\text{-}146)$$

Обрыв цепи возможен вследствие передачи цепи на агенты ограничения R′OH (в том числе и на воду):

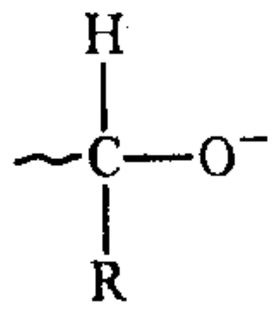
$$\sim CH_2O^- + R'OH \rightarrow \sim CH_2OH + R'O^-$$

Предпочтительность реакций по схеме (III-145) определяется полярностью среды, основностью амина и наличием примесей воды в реакционной среде. Для ряда систем получены кинетические характеристики полимеризации формальдегида (табл. III-15).

Полимеризация ацетальдегида протекает под действием тех же инициаторов, что и формальдегида; в этом случае возможно обра-

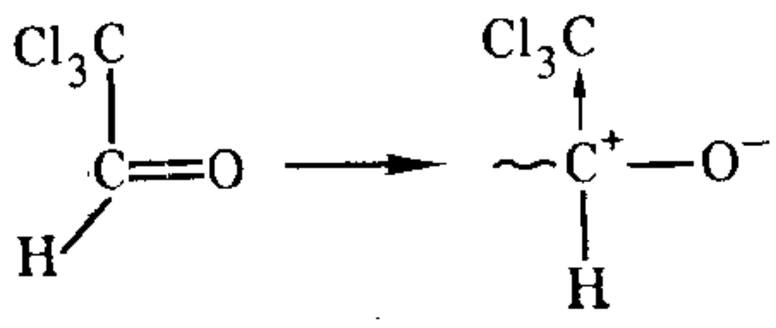
вание полимеров регулярного строения. Так, при использовании в качестве инициаторов полимеризации ацетальдегида R_3Al или $(RO)_3Al$ возможно образование изотактического полиацетальдегида (полиоксиэтилидена). Как полагают, формирование изотактических последовательностей происходит на стадии инициирования вследствие специфического взаимодействия молекулы мономера с активным центром.

Для полимеризации альдегидов с длинными алифатическими радикалами требуются более сильные основания, так как вследствие индукционного эффекта алкильного заместителя происходит дестабилизация растущего аниона из-за увеличения электронной плотности на атоме кислорода:



Индуктивное влияние двух алкильных групп в кетонах делает их полимеризацию еще более затрудненной, чему способствуют и стерические взаимодействия двух алкильных заместителей. Так, ацетон полимеризуется лишь в твердом виде под действием ионизирующих излучений, но образующийся полимер является нестойким и деполимеризуется в процессе хранения при обычной температуре.

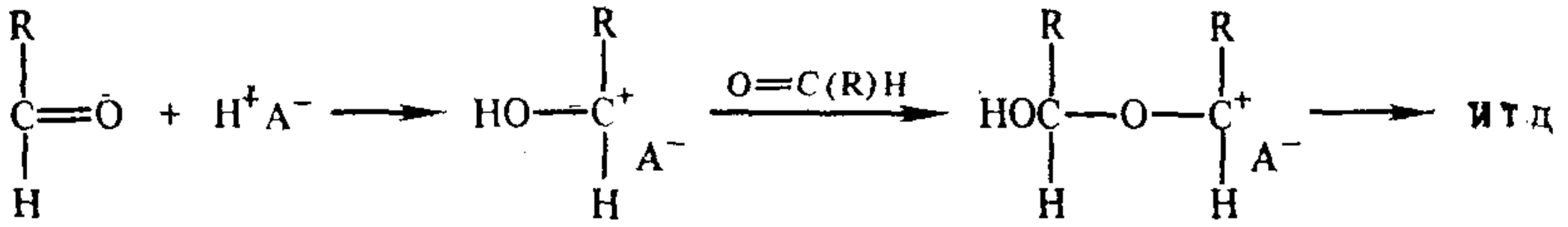
Замещение атомов водорода в алкильной группе альдегидов или кетонов на электроноакцепторные атомы галогенов существенно увеличивает их склонность к анионной полимеризации по карбонильной группе. Так, трихлорацетальдегид (хлораль) легко полимеризуется даже под действием такого слабого основания, как пиридин:



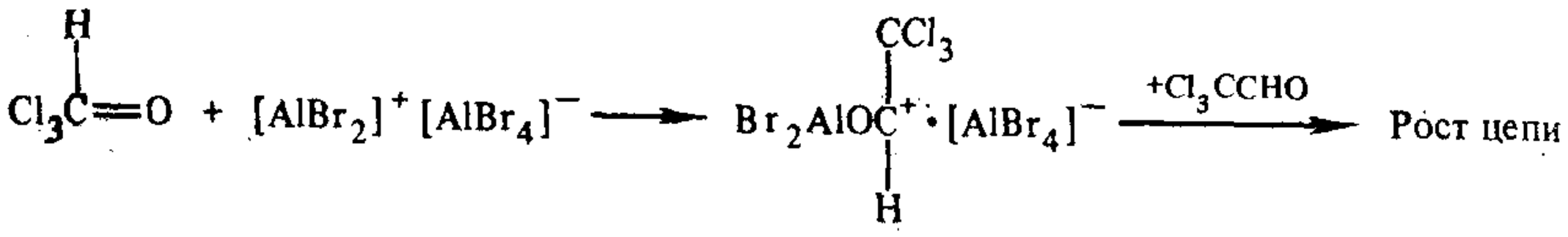
Полимеризация же хлораля под действием бутиллития при −78° заканчивается менее чем за 1 с.

Активными в анионной полимеризации являются и фтортиокарбонильные соединения: тиокарбонилфторид $F_2C{=}S$ полимеризуется в присутствии следов слабых оснований (например, диметилформамида), а гексафтортиоацетон — при −110° (этот мономер имеет низкую $T_{пр}$).

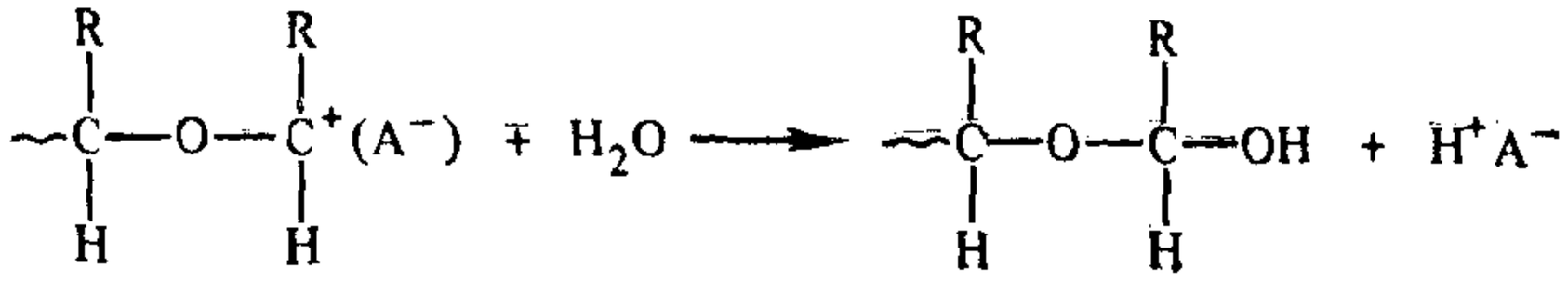
Катионная полимеризация карбонильных мономеров протекает под действием сильных протонных кислот (соляная, уксусная), а также кислот Льюиса. Стадии инициирования и роста при использовании протонных кислот можно представить следующим образом:



В случае инициирования кислотами Льюиса процесс может идти как с сокатализаторами по схеме, приведенной выше для алкенов, так и без них. Например, полимеризация хлораля в присутствии $AlBr_3$ протекает без сокатализатора; первичной инициирующей частицей здесь, как и в случае изобутилена (с. 212), является ионная пара $[AlBr_2]^+[AlBr_4]^-$:



Обрыв вероятнее всего происходит путем передачи цепи на воду или какой-либо другой агент, присутствующий в реакционной смеси:



Как и в случае алкенов, обрыв материальной цепи при полимеризации карбонильных соединений возможен также путем взаимодействия с сокатализатором или со специально вводимыми агентами передачи цепи. Полимеризация формальдегида в углеводородных средах сопровождается выпадением образующегося полиоксиметилена в осадок: в результате активные центры оказываются исключенными из стадии роста — наблюдается так называемый «физический» обрыв. В полярных средах (CH_2Cl_2, диэтиловый эфир, нитроэтан) начальная стадия полимеризации является гомогенной, поэтому указанные выше реакции ограничения цепи, не осложненные физическим обрывом, выражены более четко.

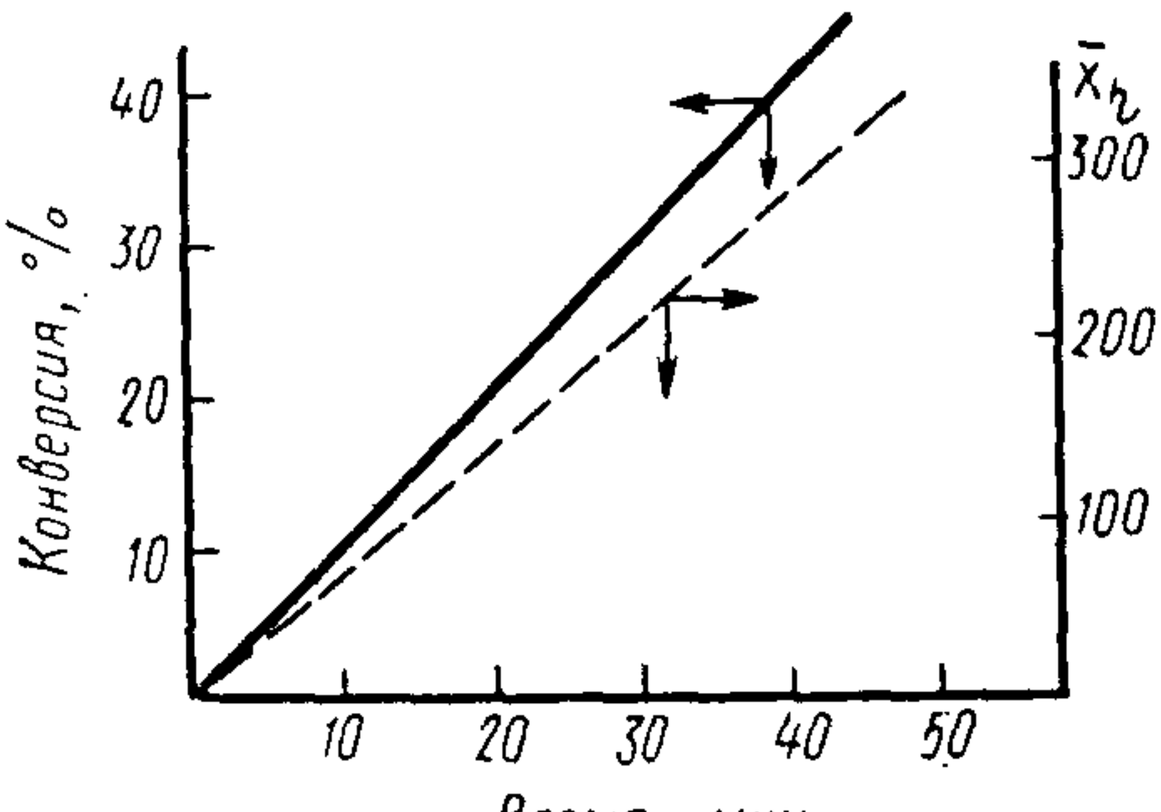


Рис. III-19. Полимеризация формальдегида под действием $SnCl_4$ в CH_2Cl_2 при —78° (концентрация мономера 4,0, инициатора $9 \cdot 10^{-5}$ моль/л)

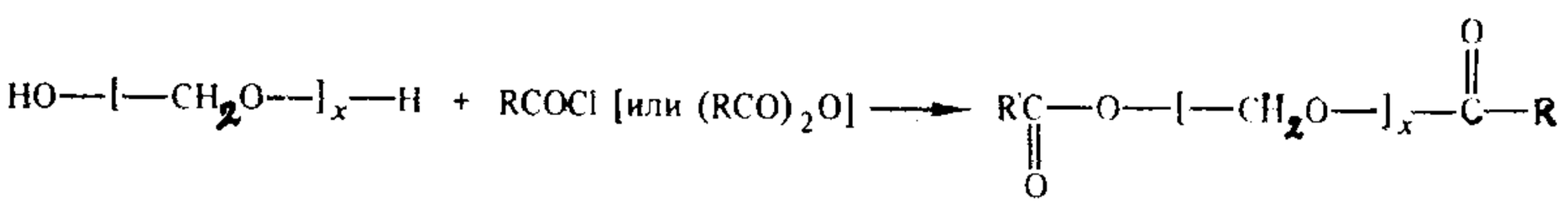
Из приведенных ниже данных можно сделать соответствующие заключения об относительной активности некоторых катионных

катализаторов полимеризации формальдегида в толуоле при —78° (концентрация мономера 9,0; инициатора $1{,}75 \cdot 10^{-4}$ моль/л):

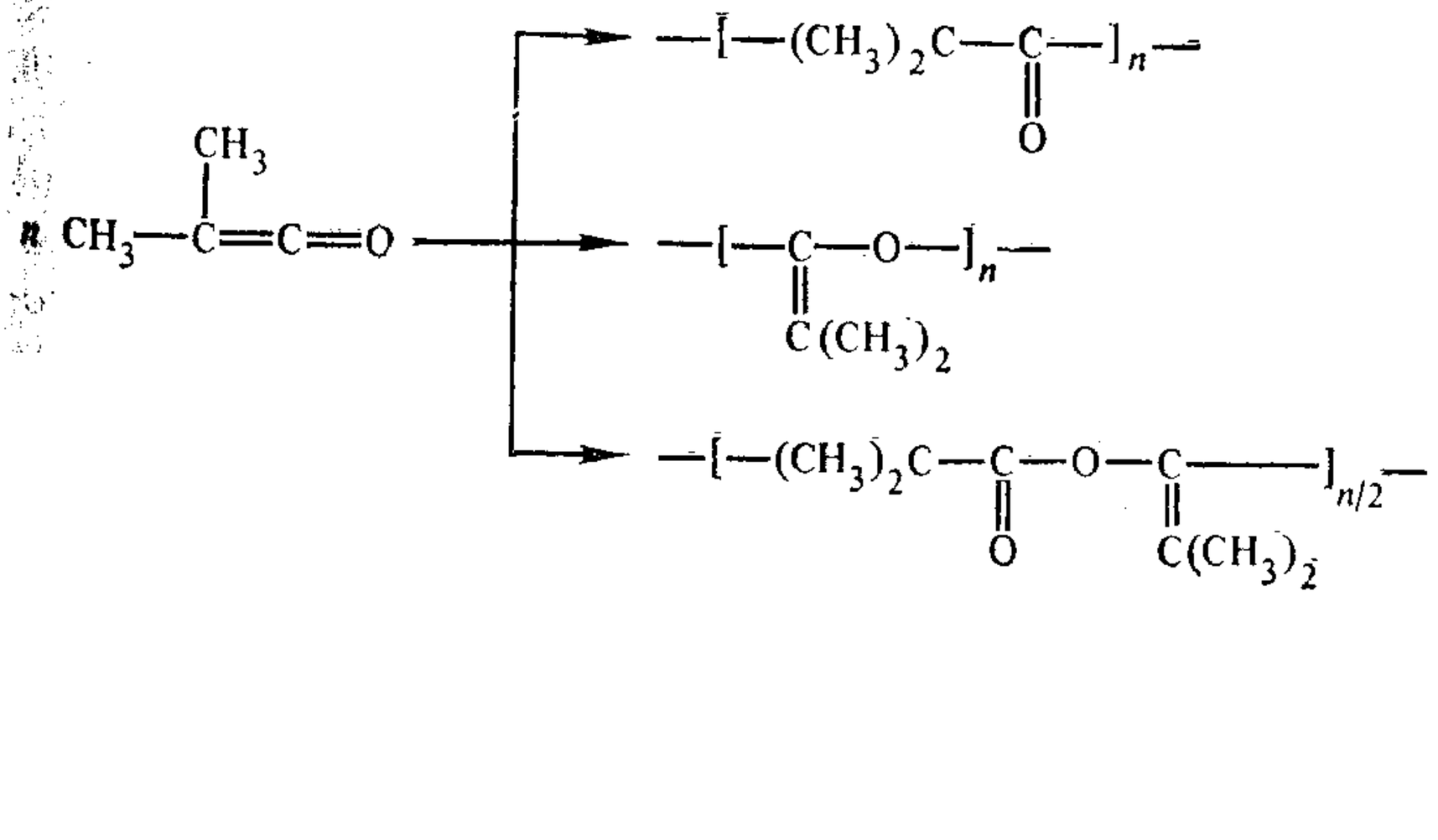
Инициатор	$SnCl_4$	$HClO_4$	$Et_2O \cdot BF$	$SbCl_5$
Выход полимера за 15 мин, %	18	8	1,2	0,5
Суммарная энергия активации (интервал температур —30÷—78°), кДж/моль	21,2	16,2	5,0	29,5

Как видно из рис. III-19, молекулярная масса полиоксиметилена, образующегося при катионной полимеризации формальдегида, линейно растет по времени так же, как и конверсия.

Синтезируемые полимеризацией альдегидов полиацетали являются термически нестабильными полимерами и при нагревании легко деполимеризуются, так как имеют низкие предельные температуры. Повысить кинетическую стабильность полиацеталей удается превращением их активных концевых ОН-групп в нереакционноспособные эфирные связи путем взаимодействия с галогенангидридами или ангидридами кислот. Например, обработка полиоксиметилена позволяет повысить температуру начала его деполимеризации на сто градусов:

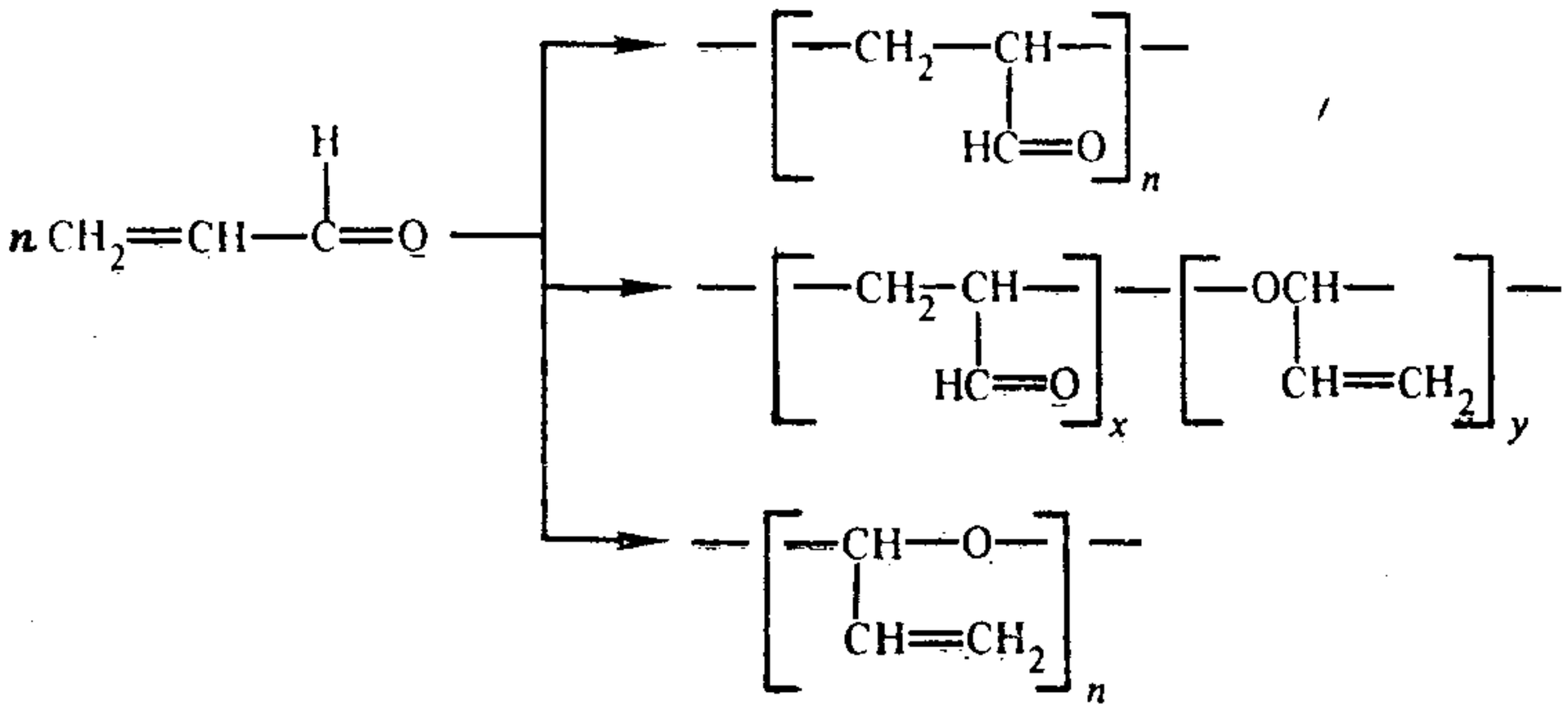


Ионная полимеризация других мономеров с карбонильными группами. Некоторые мономеры наряду с карбонильными группами содержат ненасыщенные связи C=C, например диметилкетен $(CH_3)_2C{=}C{=}O$ и акролеин $CH_2{=}CH{-}C(=O){-}H$. В зависимости от типа инициатора и условий процесса полимеризация может происходить по той или иной двойной связи. Так, диметилкетен в присутствии анионных инициаторов (Mg- и Al-органические соединения, алкоголяты Li и $LiAlH_4$) может образовывать полимеры по трем направлениям:



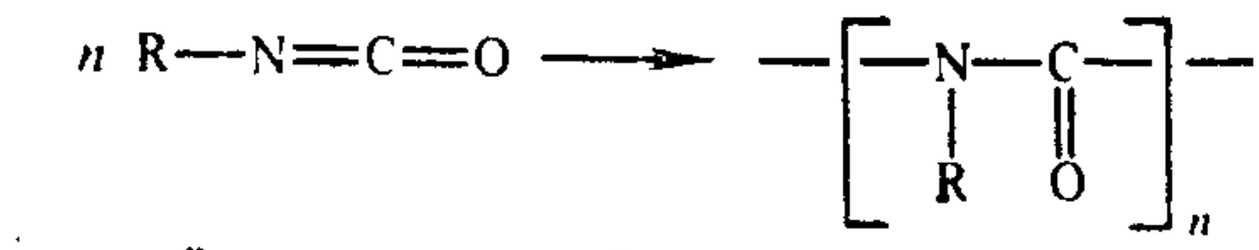
Полимеризация по менее полярной алкеновой связи с преимущественным образованием поликетоновых звеньев либо с частичным формированием сложноэфирных звеньев полиэфира наблюдается в неполярных средах. В полярных растворителях преобладают звенья полиацетальной структуры.

Для акролеина также возможны три направления полимеризации:

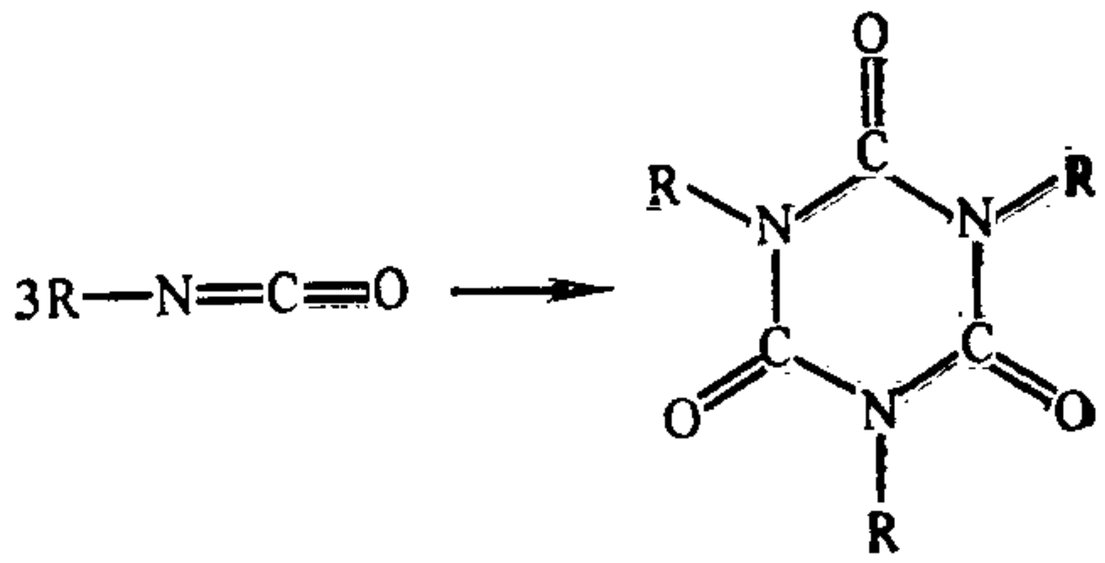


Если радикальная полимеризация протекает исключительно по двойной связи C=C, то при катионном (BF_3, H_2SO_4) или анионном (BuLi, Na+нафталин) инициировании полимер содержит звенья обоих типов. Только в присутствии Na или NaCN в ТГФ или в толуоле полимеризация акролеина происходит по карбонильной группе с образованием полиацеталя. Использование цианидов других металлов приводит к полимерам смешанной структуры. Общей тенденцией процессов ионной полимеризации диметилкетена и акролеина является увеличение доли реакции по карбонильной группе с понижением температуры.

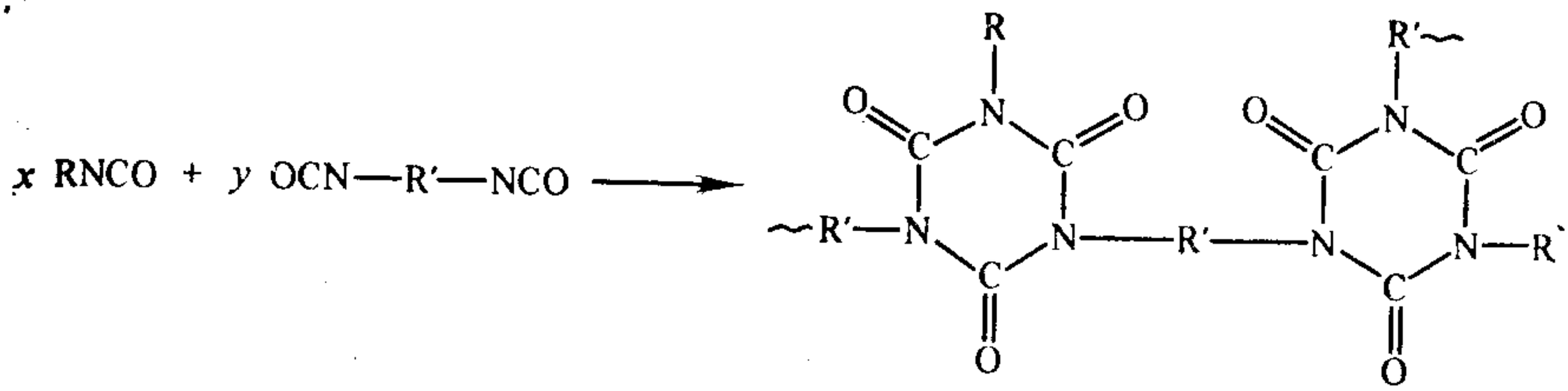
Ионная полимеризация по другим ненасыщенным связям. Изоцианаты R—N=C=O под влиянием анионных инициаторов (металлорганические соединения, Na, NaCN, основания Манниха) полимеризуются по двойным связям C=N:



Вследствие низкой предельной температуры некоторые изоцианаты образуют в условиях анионного инициирования преимущественно циклический тример изоциануратной структуры:

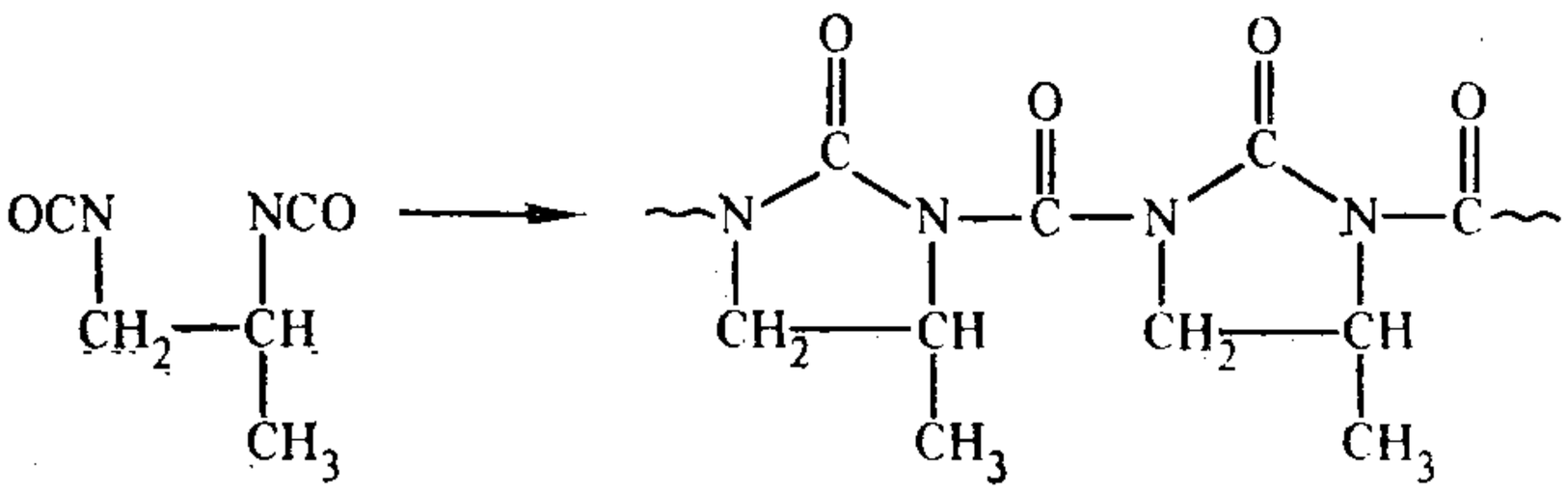


(например, *н*-гексилизоцианат с $T_{пр}$ = —22°), а другие вообще не способны даже к тримеризации (изопропилизоцианат, 1-фенилэтилизоцианат). Способность изоцианатов к тримеризации используют для синтеза полимеров с указанными циклами в цепи, применяя для этого смеси моно- и диизоцианатов:



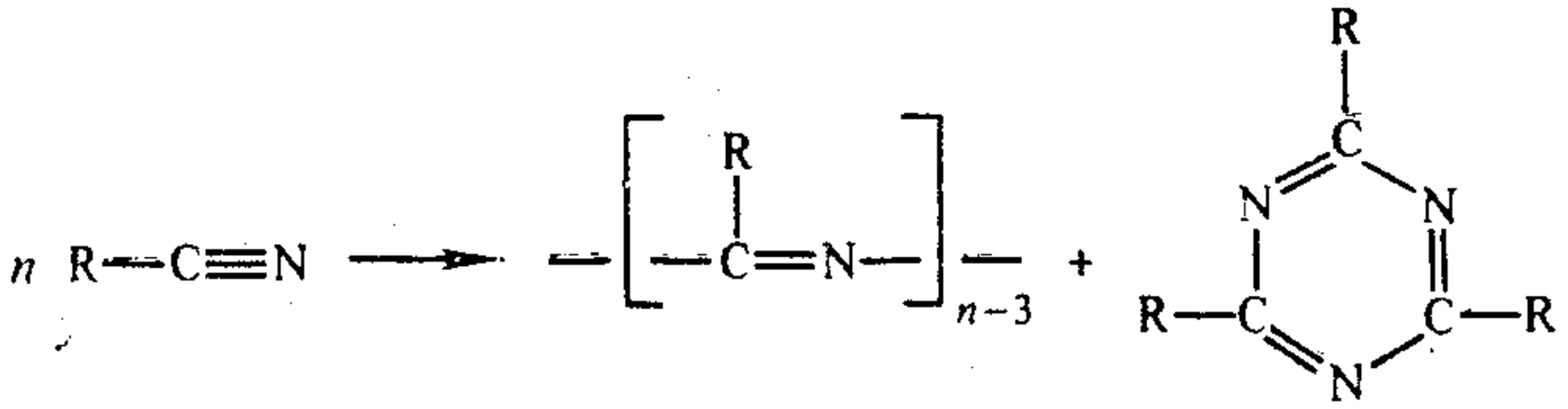
Содержание изоциануратных циклов в структуре образующихся макромолекул регулируют соотношением моно- и диизоцианатов.

Гетероциклические полимеры на основе диизоцианатов могут быть получены циклолинейной анионной полимеризацией по схеме, аналогичной радикальной полимеризации диенов (с. 168), например:



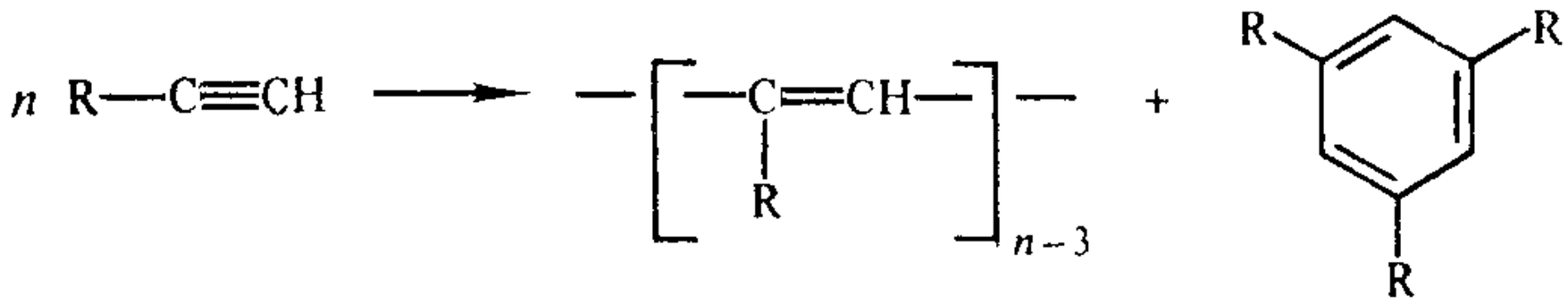
К ионной полимеризации способны также мономеры с тройными связями — ацетиленовые и нитрильные соединения, причем, как и в случае изоцианатов, процесс может наряду с образованием линейных цепных молекул идти и с формированием циклических структур — симм-триазиновых в случае нитрилов и бензольных в случае ацетиленовых мономеров.

Нитрилы полимеризуются в присутствии некоторых кислот Льюиса ($TiCl_4$, $SnCl_4$):

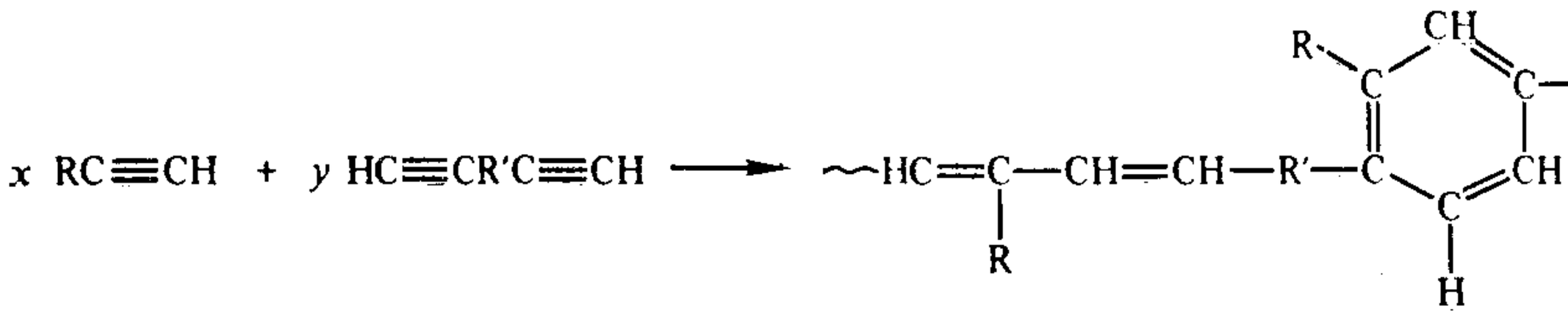


В случае смесей моно- и динитрилов (NC—R′—CN) синтезируют макромолекулы с различным содержанием симм-триазиновых циклов, а при большом избытке динитрила — трехмерные полимеры с преобладанием указанных циклов.

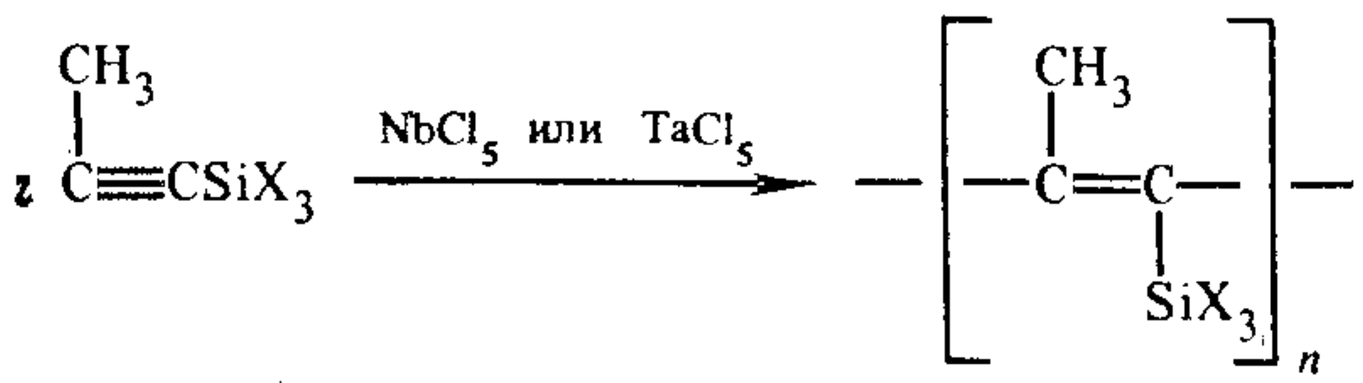
Аналогично под действием комплексных фосфорорганических соединений, дициклопентадиенилкобальта и некоторых других катализаторов полимеризуются этинильные соединения



или сополимеризуются моно- и диэтинильные мономеры



Полимеризации могут подвергаться и этинильные элементоорганические соединения, например кремнийорганические:

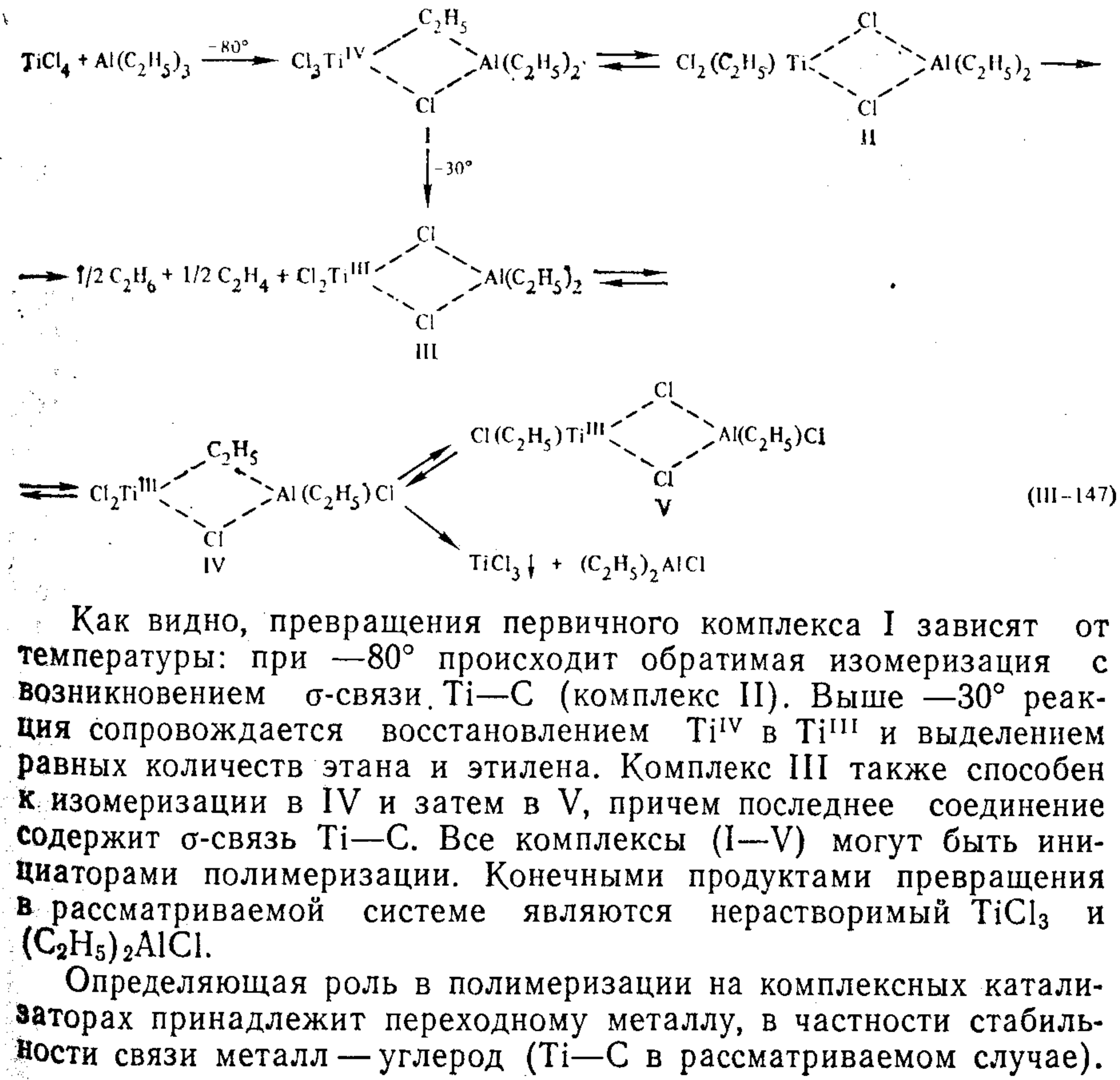


причем в случае $X=CH_3$ молекулярная масса может достигать миллиона. На основе моно- и дифункциональных нитрилов и ацетиленовых производных при избытке дифункционального мономера синтезируют термостойкие полимеры с рядом других ценных свойств.

§ 5. Ионно-координационная полимеризация

В ряде случаев ионной полимеризации возможно образование макромолекул со значительным содержанием изотактических и синдиотактических последовательностей звеньев, что обусловлено предварительной координацией молекулы мономера на активном центре перед актом присоединения (см. § 2, 3 данной главы). Наиболее ярко явление координации и стереорегулирования проявляется при использовании катализаторов стереоспецифической полимеризации на основе органических производных металлов I—III групп периодической таблицы и их комплексов с соединениями переходных металлов IV—VII групп (табл. III-16). Общим свойством многочисленных каталитических систем подобного типа (табл. III-16) является образование комплексов катализатор—мономер, которое предшествует гетеролитическому разрыву связи в мономере в актах роста цепи.

Первым катализатором стереоспецифической полимеризации была открытая в 1954 г. К. Циглером и затем детально исследованная Дж. Натта система $(C_2H_5)_3Al + TiCl_4$. Как было установлено, инициатором полимеризации является не каждое из исходных веществ и не их смесь, а продукты их взаимодействия. Ионно-координационные катализаторы используют для полимеризации α-олефинов, диенов и некоторых других мономеров — полярных и циклических. Общий принцип образования инициирующих центров на основе этих катализаторов состоит во взаимодействии соединения переходного металла с металлорганическим соединением (чаще — алюминийорганическим). В результате образуются комплексы, содержащие связь переходный металл — углерод, что достигается алкилированием переходного металла металлорганическим соединением. На примере классической системы Циглера — Натта протекающие между компонентами катализатора превращения можно представить в виде схемы:



(III-147)

Как видно, превращения первичного комплекса I зависят от температуры: при —80° происходит обратимая изомеризация с возникновением σ-связи Ti—C (комплекс II). Выше —30° реакция сопровождается восстановлением Ti^{IV} в Ti^{III} и выделением равных количеств этана и этилена. Комплекс III также способен к изомеризации в IV и затем в V, причем последнее соединение содержит σ-связь Ti—C. Все комплексы (I—V) могут быть инициаторами полимеризации. Конечными продуктами превращения в рассматриваемой системе являются нерастворимый $TiCl_3$ и $(C_2H_5)_2AlCl$.

Определяющая роль в полимеризации на комплексных катализаторах принадлежит переходному металлу, в частности стабильности связи металл — углерод (Ti—C в рассматриваемом случае).

Таблица III-16. Примеры стереоспецифической полимеризации

Мономер	Растворитель	Катализатор	T, °С	Строение цепи полимера
Бутен-1	*н*-Гептан	$TiCl_3+Zn(C_2H_5)_2$	50	Изотактическое
Изобутилвиниловый эфир	Пропан	$BF_3\cdot O(C_2H_5)_2$	—60 ÷ —80	»
Метилакрилат	Толуол	C_6H_5MgBr или BuLi	—20	»
Метилметакрилат	»	BuLi	—78	»
То же	»	$(C_2H_5)_2Al—N(C_6H_5)_2$	—78	Синдиотактическое
Пропилен	*н*-Гептан	$(C_2H_5)_3Al+TiCl_4$	50	Изотактическое
»	Анизол	$(н\text{-}C_4H_9)_2AlCl+VCl_4$	—78	Синдиотактическое

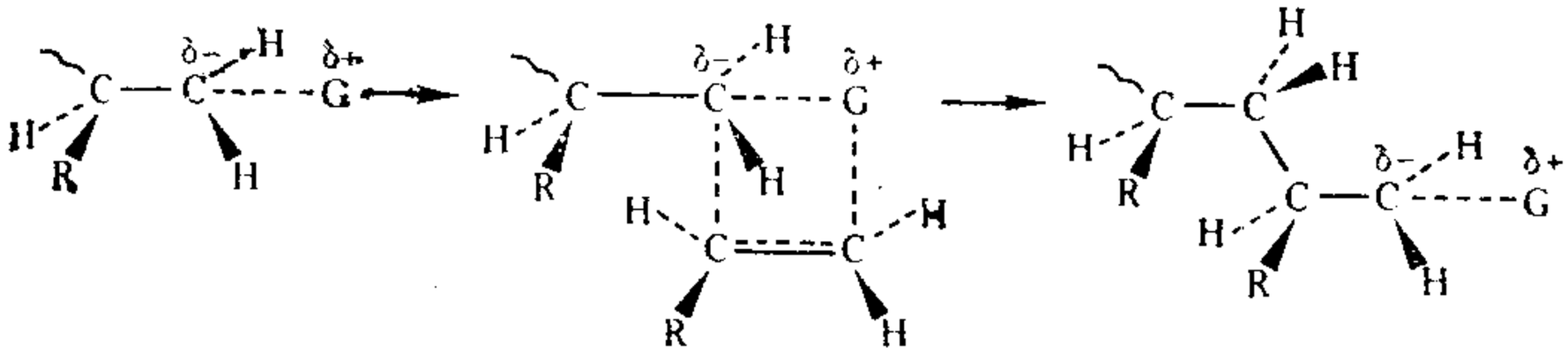
Таблица III-17. Некоторые гомогенные и гетерогенные каталитические системы на основе переходных металлов

Соединение переходного металла	Металлорганическое соединение	Валентное состояние переходного металла	
		в исходном соединении	в активном центре
Гомогенные системы			
(цикло-$C_5H_5)_2TiCl_2$	$(C_2H_5)_2AlCl$	Ti (IV)	Ti (IV)
$(н\text{-}C_4H_9)_4Ti$	$(C_2H_5)_3Al$	Ti (IV)	Ti (IV)
$(C_5H_7O_2)_3V$ *	$(C_2H_5)_2AlCl$	V (III)	V (III)
$(C_5H_7O_2)_3Cr$ *	$(C_2H_5)_2AlCl$	Cr (III)	Cr (III)
$CoCl_2$	$(C_2H_5)_2AlCl$	Co (II)	Co (II)
Гетерогенные системы			
$TiCl_4$	R_3Al	Ti (IV)	Ti (III)
$TiCl_4$	R_2AlCl	Ti (IV)	Ti (IV), Ti (III)
VCl_3	R_3Al	V (III)	V (III)
$TiCl_3$	R_2AlCl	Ti (III)	Ti (III), Ti (II)
VCl_3	$(C_2H_5)_2AlCl$	V (III)	V (III, V (II)
VCl_3	$(CH_3)_3Al$	V (III)	V (III)
TiI_4	R_2Al	Ti (IV)	Ti (IV), Ti (III)

* Ацетилацетоновый радикал $CH_3C(O)CH_2C(O)CH_2—$.

Катализаторы ионно-координационной полимеризации бывают гомогенными и гетерогенными (табл. III-17): к гетерогенным относят системы, в которых взаимодействие исходных веществ приводит к формированию твердой фазы. Принципиальных различий в механизме действия гомогенных и гетерогенных катализаторов нет.

Общая схема стереоспецифической анионно-координационной полимеризации с изотактическим присоединением может быть представлена следующим образом:



(III—148)

Полагают, что на конце растущей цепи имеется тетраэдрический атом С, причем роль четвертого заместителя выполняет фрагмент катализатора *G*. Аналогично можно представить и катионно-координационную полимеризацию, только на фрагменте *G* будет знак δ—, а на атоме С — δ+.

Основными факторами, влияющими на полимеризацию с участием переходных металлов, являются электроотрицательность металла и стабильность связи металл — углерод. Для полимеризации олефинов наиболее пригодны металлы IV—VI групп (Ti, V, Cr — электроотрицательность 1,32, 1,45 и 1,56), для диенов — металлы VIII группы (Ni, Co — 1,70 и 1,05). Связь переходный металл — углерод обычно стабильна только при низких температурах; некоторые лиганды у переходного металла могут стабилизировать ее. Рассмотрим в качестве примера растворимый комплекс (*цикло*-$C_5H_5)_2Ti(R)Cl—R'(R'')AlCl$:

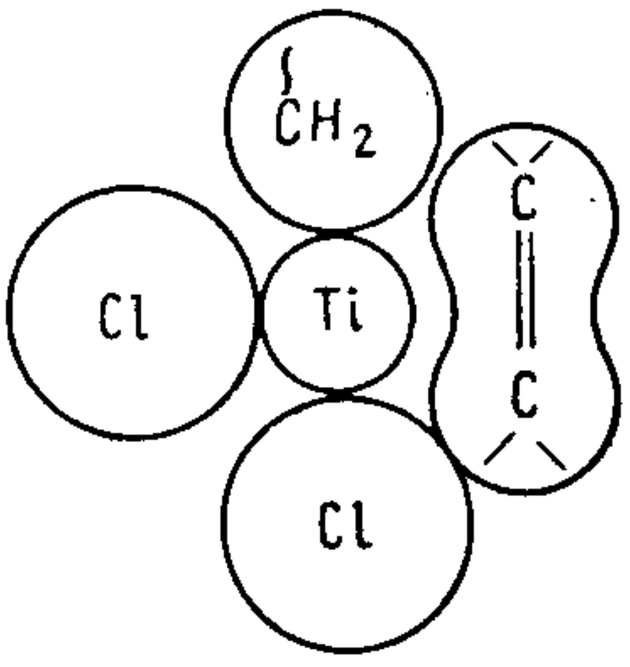
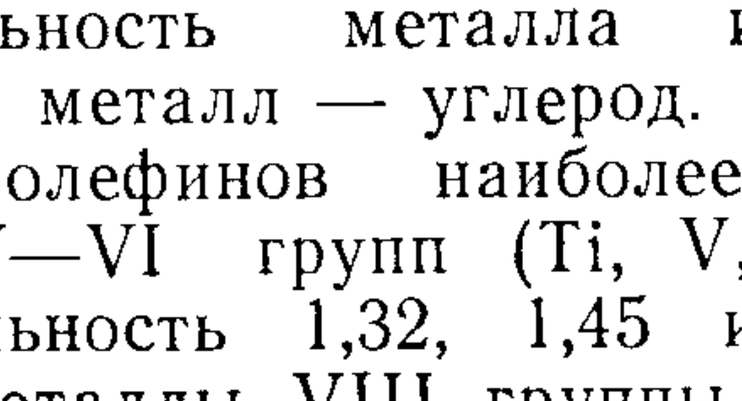
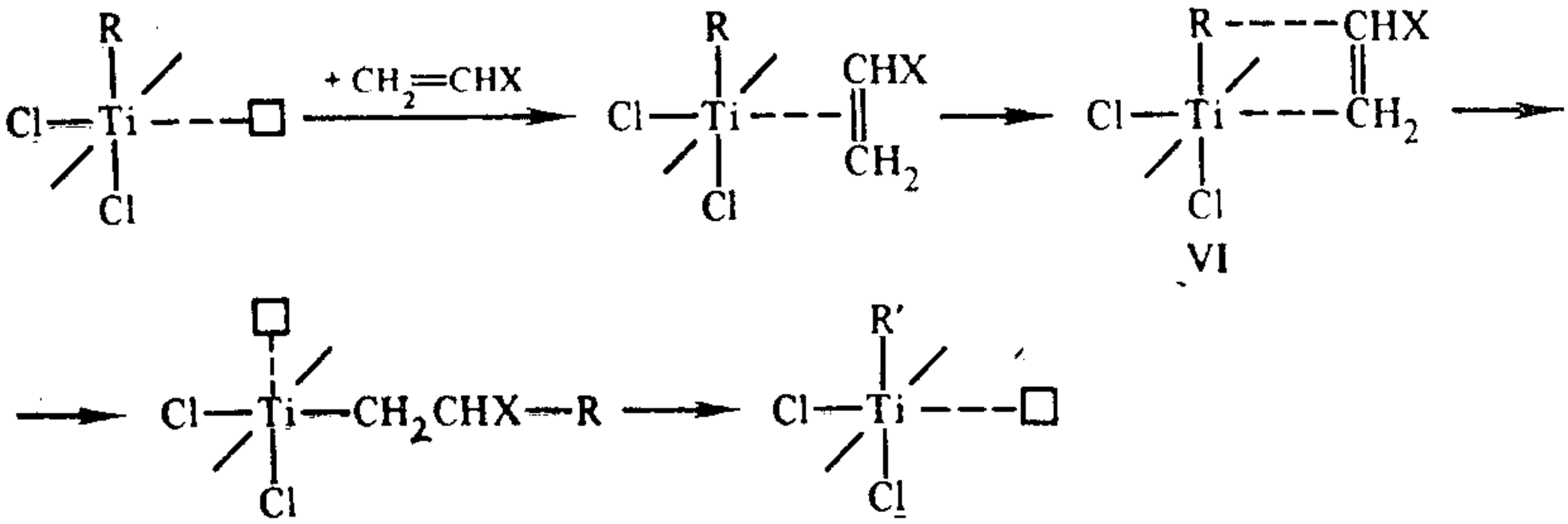


Рис. III-20. Схематический разрез октаэдрического комплекса $TiCl_4$ — алюминийорганическое соединение по плоскости, содержащей атомы металлов



где C_5H_5 — циклопентадиенильный радикал; R — алкил; R′ и R″ — алкил или хлор; □ — вакантное место в координационной сфере атома титана. В исходном соединении атом титана имеет тетраэдрическую конфигурацию, при этом он координационно ненасыщен. При взаимодействии с алкилалюминием образуются

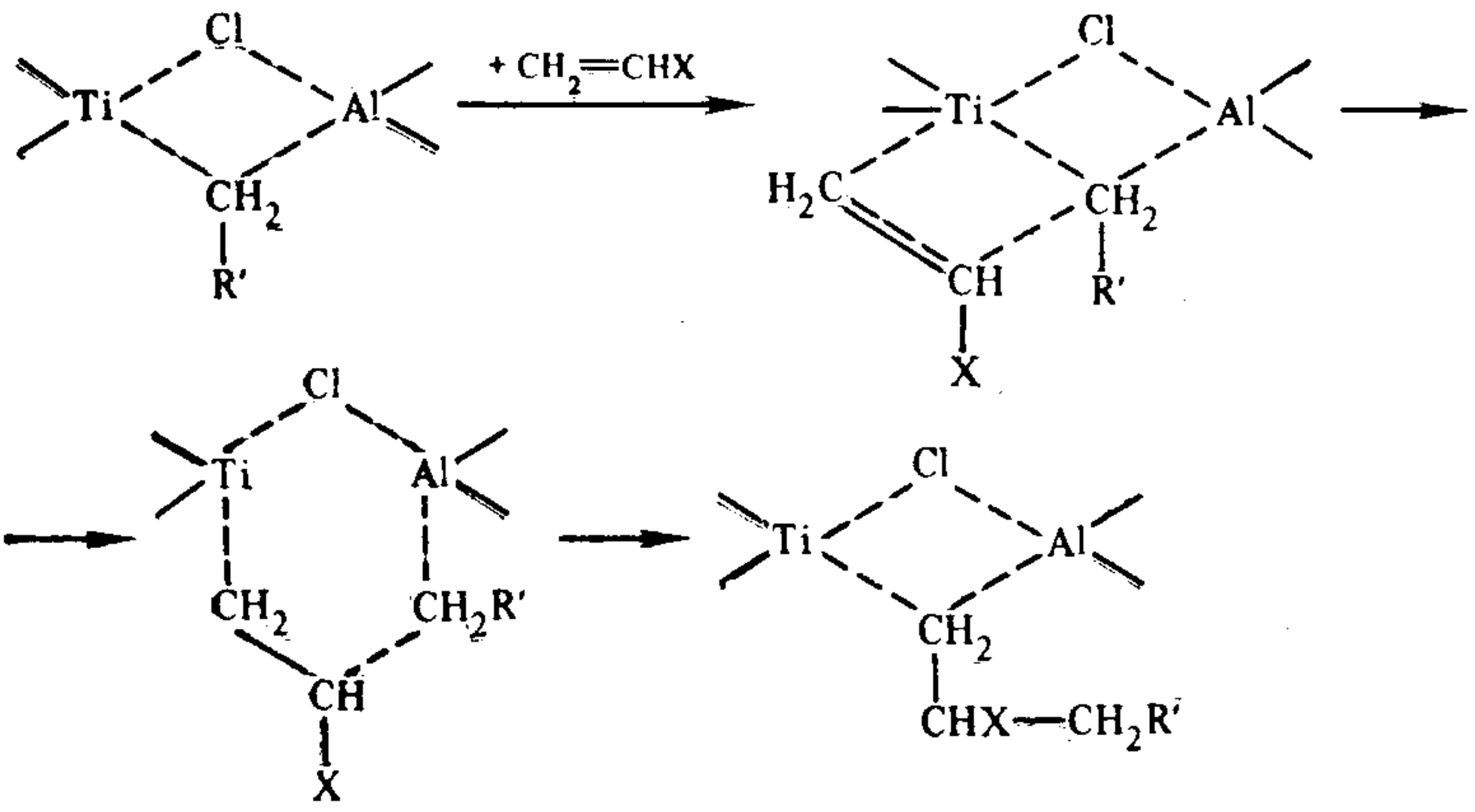
мостиковые трехцентровые связи между Ti и Al, титан переходит из тетраэдрической конфигурации в октаэдрическую (он оказывается расположенным в центре правильного октаэдра) с вакантным местом в одной из вершин октаэдра, по которому и координируется молекула мономера. Разрез этого комплекса представлен на рис. III-20. Схема роста цепи с координацией молекулы олефина у атома титана представлена ниже (плоскость «R—Ti—вакансия» совпадает с плоскостью листа):



(III–148)

В соответствии с этим механизмом вслед за координацией мономера происходит миграция алкильной группы с образованием связи R — мономер (комплекс VI), при этом регенерируется вакантная орбиталь с ориентацией, отличающейся от исходной. Последующее присоединение молекулы мономера к такому комплексу должно привести к формированию синдиотактической последовательности звеньев. Для протекания изотактического присоединения необходимо, чтобы полимерная цепь мигрировала в исходное положение с регенерацией исходной вакантной орбитали.

Кроме рассмотренного монометаллического механизма роста цепи существует и второй — биметаллический, предполагающий рост цепи с участием обоих атомов металлов в комплексе. В соответствии с ним происходит координация молекулы мономера по полярной связи титан — углерод



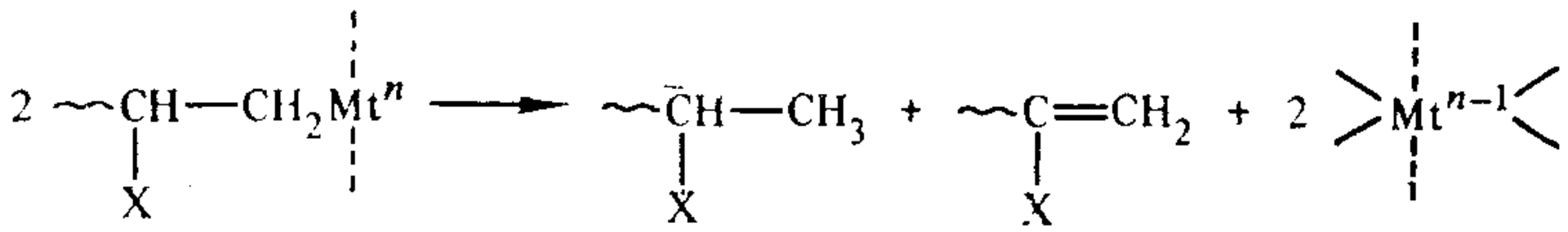
(III–149)

и последующее внедрение в цепь через переходное 6-членное состояние VII. За исключением стадии миграции цепи при обмене ее с вакансией, мономолекулярный механизм представляется более предпочтительным, хотя экспериментально строго доказать, тот или иной, пока не удалось.

Полимеризация в присутствии гомогенных катализаторов наиболее изучена на системе этилен — дициклопентадиенильные производные титана — R_3Al. Полученные данные показывают, что скорость полимеризации в указанной системе не зависит от длины радикала R, связанного в комплекс с атомом Ti, и от отношения Al/Ti. Полагают, что все атомы титана действуют как активные центры, поэтому уравнение для скорости полимеризации имеет вид

$$w_p = k_p [Ti^{IV}] [M]_0. \qquad \text{(III-150)}$$

Для температуры 60° $k_p = 2$ л/(моль·с). Решающее влияние на скорость полимеризации в гомогенной системе на основе (*цикло*-$C_5H_5)_2TiX_2$ (X — хлор или алкил) оказывает прочность связи Ti—C. Если она становится стабильной [система $(C_5H_5)_2Ti(C_2H_5)Cl—AlCl_3$], то полимеризация замедляется, а если очень активной, то эта связь распадается прежде, чем начнется полимеризация [система $(C_5H_5)_2Ti(C_2H_5)Cl—R_3Al$]. Восстановление Ti^{IV} в Ti^{III} в гомогенных системах ведет к полной дезактивации катализатора, что проявляется в быстром уменьшении скорости процесса (не путать катализ комплексами, содержащими Ti^{III}, в гетерогенной полимеризации, см. табл. III-17). Восстановление представляет собой диспропорционирование двух растущих цепей:



Это превращение аналогично реакции образования этана и этилена в схеме (III-147).

Кроме этого варианта ограничения цепи возможна и ее передача на металлорганическое соединение. Для системы этилен — $(^{14}CH_3)_2AlCl—(C_5H_5)_2TiCl_2$ с помощью меченного по углероду алюминийорганического соединения удалось определить скорость инициирования и показать, что концентрация растущих цепей сначала увеличивается и, пройдя через максимум, начинает уменьшаться в соответствии с уравнением

$$w_0 = -\frac{d[M^*]}{dt} = k_0 [M^*]^2, \qquad \text{(III-151)}$$

откуда

$$k_0 = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{[M^*]_t} - \frac{1}{[M^*]_0}\right),$$

где $[M^*]_0$ и $[M^*]_t$ — начальная и текущая концентрации растущих цепей.

На основании данных по суммарной константе полимеризации в указанной системе и уравнения скорости роста

$$w_p = k_p [M^*] [M] \qquad \text{(III-152)}$$

были определены приведенные ниже константы индивидуальных реакций:

T, °С	0	15	30	
$k_и \cdot 10^3$, $с^{-1}$ . . .	0,28	1,12	4,90	($E_и = 64,5$ кДж/моль)
k_p, л/(моль·с) . .	1,50	5,19	13,60	($E_p = 50,7$ кДж/моль)
k_o, л/(моль·с) . .	0,49	2,19	9,01	($E_o = 68,2$ кДж/моль)

Бимолекулярный характер обрыва цепи в рассматриваемой гомогенной полимеризации подтвержден наличием у половины образовавшихся цепей концевых двойных связей. Коэффициент полимеризации с учетом (III-151) и (III-152) и при условии $[Ti^{IV}]_0 = [M^*]_0$ равен

$$\bar{x}_n = \frac{w_p}{w_o} = \frac{k_p [M]}{k_o [M^*]}. \qquad \text{(III-153)}$$

Текущую концентрацию растущих цепей можно определить решением дифференциального уравнения

$$\frac{d [M^*]}{dt} = k_и [Ti^{IV}]_0 - k_o [M^*]^2 \qquad \text{(III-154)}$$

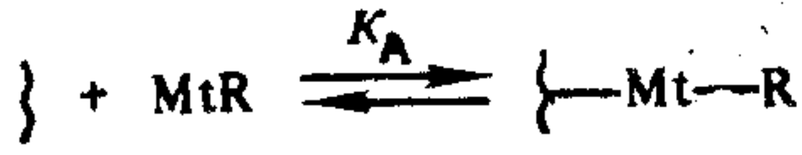
и далее рассчитать молекулярную массу.

Приведенные кинетические данные не имеют универсального характера и являются лишь иллюстрацией особенностей полимеризации на гомогенных каталитических системах.

Полимеризация на гетерогенных системах. Гетерогенные катализаторы образуются либо из растворимых исходных компонентов (например, $TiCl_4 + R_3Al$), либо тогда, когда один из них нерастворим ($TiCl_3$). Число гетерогенных систем чрезвычайно велико; часть из них приведена в табл. III-17. Механизм действия таких систем, в принципе, одинаков с гомогенными, но гетерогенные системы обладают большей стереоспецифичностью, связанной с определенным регулирующим действием кристаллической поверхности.

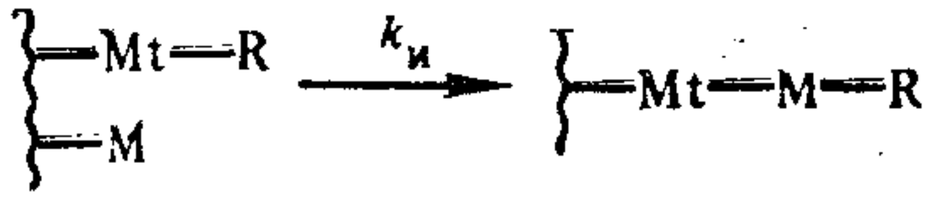
Кинетика полимеризации в гетерогенных системах (а многие из них являются трехфазными: газообразный мономер — растворитель — твердый катализатор) осложняется физическими процессами абсорбции газа жидкой фазой и диффузии растворенного вещества к твердой поверхности катализатора. Для гетерогенных систем характерна линейная зависимость скорости полимеризации от площади поверхности катализатора или от его массы. Отклонения от линейности, как правило, обусловлены указанными фи-

зическими факторами. Поэтому кинетику гетерогенной полимеризации изучают при равновесии между газовой и жидкой фазами, а также в условиях эффективного перемешивания. Обычно рассматривают процесс, состоящий из адсорбции мономера (константа адсорбционного взаимодействия $K_м$) и металлорганического соединения (константа $K_А$) из раствора на поверхности соединения переходного металла с последующим ростом, передачей или обрывом цепи с участием адсорбированных веществ. Превращения на гетерогенных катализаторах схематически представлены ниже (волнистая линия — поверхность соединения переходного металла):

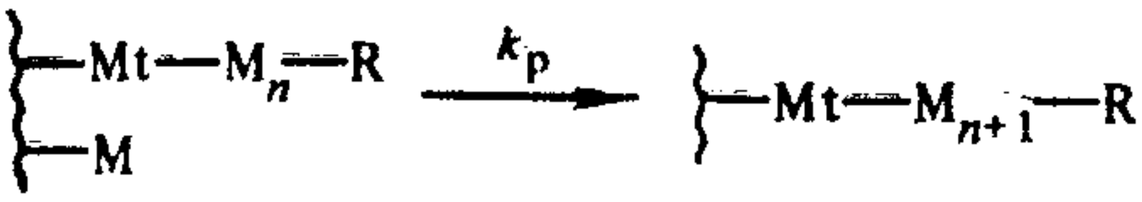


адсорбционное взаимодействие металлорганического соединения MtR с катализатором

адсорбционное взаимодействие мономера с катализатором

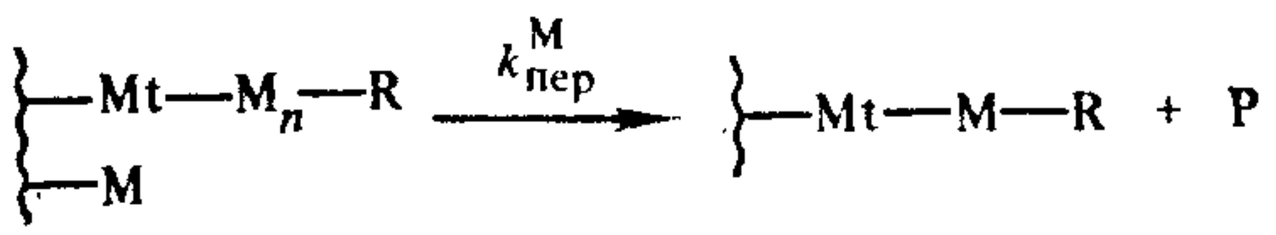


инициирование в результате взаимодействия между адсорбированными частицами

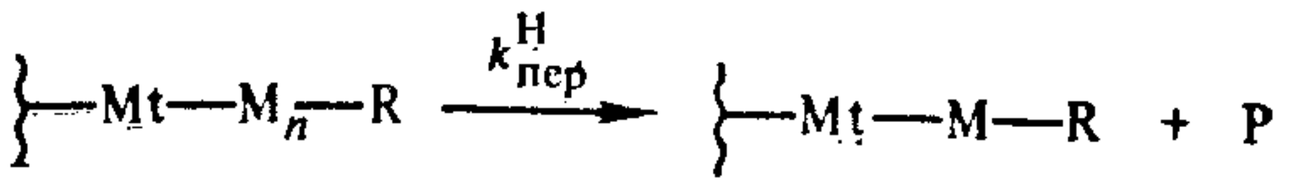


рост цепи в результате реакции, аналогичной инициированию

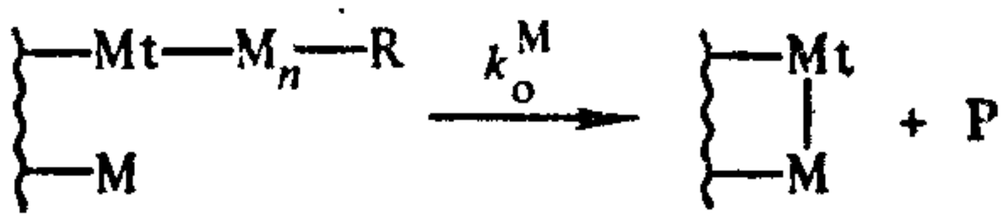
Ограничение цепи может происходить в результате передачи цепи на мономер:



(P — неактивная макромолекула), самопроизвольным внутренним переносом протона:



а также реакцией активного центра и мономера с образованием неактивной частицы:



Возможны также ограничения цепи вследствие ее передачи на переходный металл катализатора или на соединения, содержащие подвижные атомы водорода (H_2, вода, спирты и т. п.).

Как следует из схемы (III-147), протекают различные процессы алкилирования и восстановления переходного металла, причем каждый из каталитических комплексов I—V, обладающих различной активностью, может участвовать в инициировании полимеризации. Как следствие скорость полимеризации в зависимости от условий может возрастать или убывать во времени (рис. III-21), а результирующий полимер будет иметь широкое ММР. Кривая *1* соответствует процессу с участием сравнительно крупных частиц катализатора, состоящих из агрегатов мелких кристаллов. При механическом разрушении под действием растущих полимерных цепей большие частицы распадаются на более мелкие, увеличивается число и поверхность частиц катализатора и растет до некоторого постоянного значения скорость процесса.

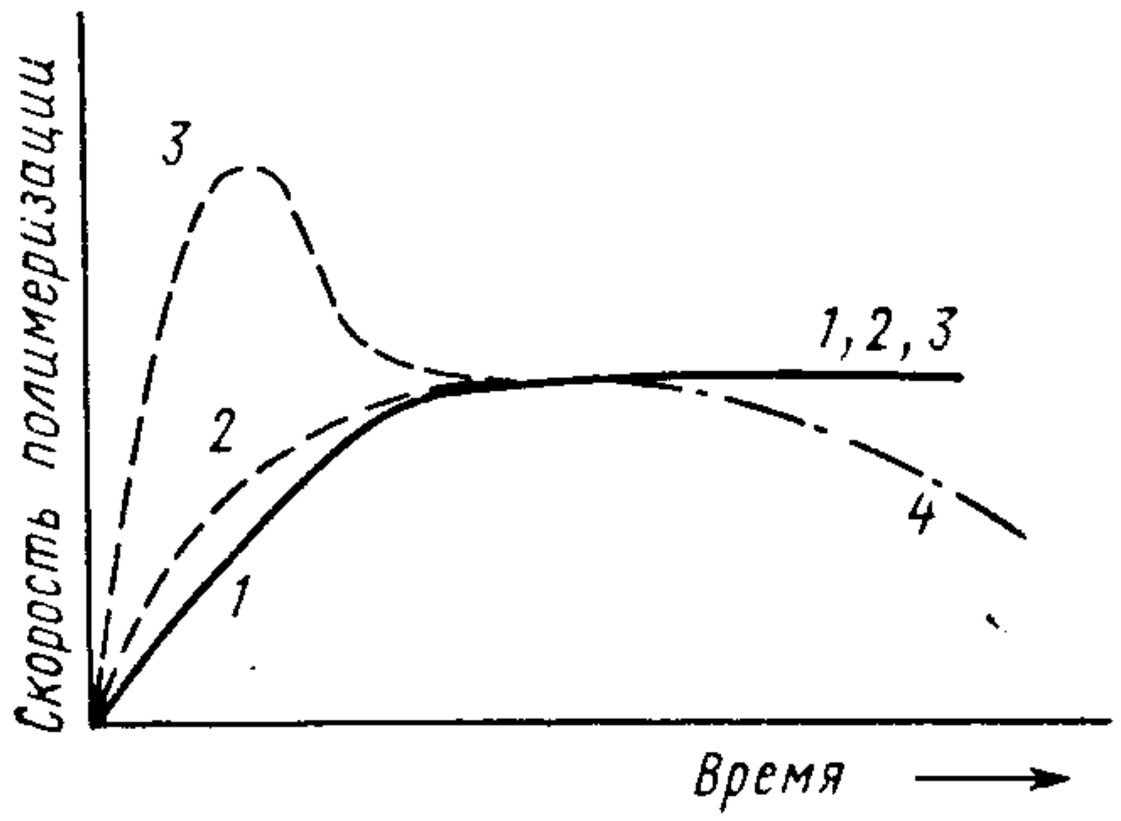


Рис. III-21. Типичные кинетические кривые полимеризации на гетерогенных системах Циглера — Натта

Если катализатор предварительно измельчить, то промежуток времени до достижения стационарного состояния сокращается (кривая 2). В некоторых случаях скорость полимеризации резко возрастает, но затем уменьшается до постоянного значения (кривая *3*). Причиной этого может быть течение процесса на различных активных центрах, в том числе и растворимых; часть этих и других типов центров быстро исчерпывается и скорость принимает значение, характерное для обычного гетерогенного процесса. Иногда наблюдается уменьшение скорости после достижения ею постоянного значения (кривая *4*): это может быть следствием начинающегося разложения катализатора в случае полимеризации при повышенной температуре или диффузионных ограничений (замедленное проникновение молекул мономера к активным центрам через слой уже образовавшегося полимера).

При построении кинетических моделей полимеризации на гетерогенных каталитических системах обычно используют допущения относительно механизма взаимодействия активных центров поверхности с мономером. В наиболее простой модели полагают, что концентрация активных центров не зависит от числа молекул металлалкила и мономера, адсорбированных поверхностью катализатора, а полимер образуется при взаимодействии активных центров с мономером из объема реакционной смеси. В этом случае при достаточно высокой концентрации активных центров скорость роста определяют по уравнению

$$w_p = k_p [M] [C]_0, \qquad \text{(III-155)}$$

где k_p — константа скорости роста цепи; [M] — концентрация мономера в объеме; $[C]_0$ — концентрация активных центров на поверхности катализатора.

При условии, что концентрация активных центров на поверхности зависит от количества адсорбированного металлалкила и рост цепи происходит с участием адсорбированного мономера, скорость реакции роста цепи равна:

$$w_p = k_p Q_M Q_A S, \qquad \text{(III-156)}$$

где Q_M и Q_A — доли поверхности катализатора, занятые адсорбированным мономером и металлалкилом соответственно; S — общая поверхность катализатора. Адсорбция мономера и металлалкила описывается законом Лэнгмюра — Хиншельвуда

$$Q_M = \frac{K_M [M]}{1 + K_M [M] + K_A [A]}, \quad Q_A = \frac{K_A [A]}{1 + K_M [M] + K_A [A]},$$

где K_M и K_A — константы адсорбционного равновесия. Однако экспериментальные данные по полимеризации олефинов более удовлетворительно описываются выражением

$$w_p = k_p Q_M [C]_0. \qquad \text{(III-157)}$$

Среднечисловая степень полимеризации за время t выражается уравнением

$$(\bar{x}_n)_t = \frac{\int_0^t k_p Q_M [C]_0 \, dt}{[C]_0 + \int_0^t k^M_{пер} Q_M [C]_0 \, dt + \int_0^t k^A_{пер} Q_A [C]_0 \, dt},$$

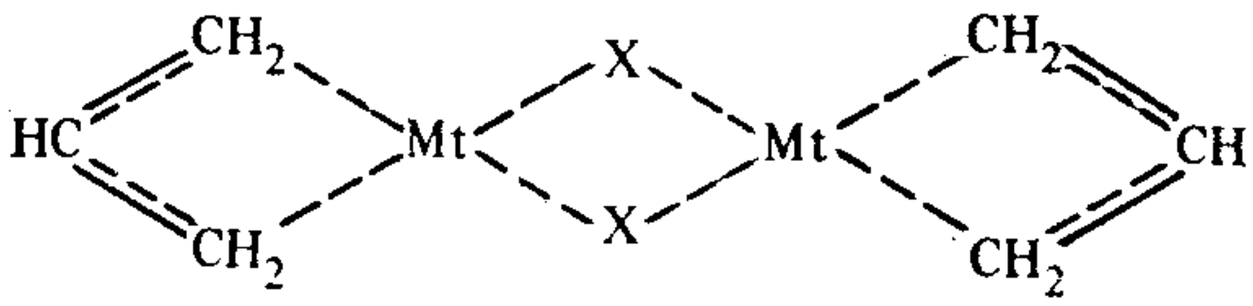
где $k^M_{пер}$ и $k^A_{пер}$ — константы передачи цепи на мономер и металлалкил соответственно.

Например, при полимеризации этилена на системе $(C_2H_5)_2AlCl + TiCl_3$ при 40° концентрация активных центров составляет 10^{-2} моль/моль $TiCl_3$, $k_p \sim 80$ л/(моль·с), $k_o \sim$ $\sim 0{,}3$ л/(моль·с), $k^M_{пер} \sim 1 \cdot 10^{-2}$ л/(моль·с), $k^A_{пер} \sim 3$ л/(моль·с). Как видно, число растущих центров составляет лишь 0,1—1,0% от общего количества атомов переходного металла. Процесс близок к полимеризации по типу «живущих» цепей — время жизни растущих цепей может достигать нескольких часов (в случае гомогенных катализаторов 5—10 мин).

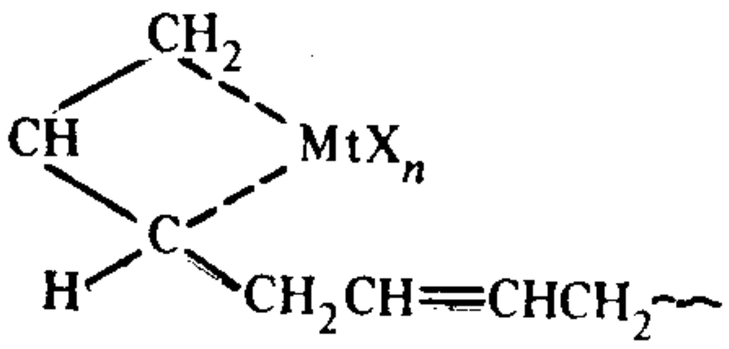
Образующиеся на гетерогенных каталитических системах полимеры, как правило, характеризуются широким ММР: для полиэтилена отношение M_w/M_n достигает 5—20, а для полипропилена — 5—15. Очень широкое ММР свидетельствует не только о процессах ограничения цепей, но и о различной реакционной спо-

собности активных центров. Так было показано, что в процессе полимеризации этилена на системе $(C_2H_5)_2AlCl—TiCl_4$ цепи, выросшие на центрах с атомом Ti^{IV}, значительно короче сформированных на Ti^{III}-центрах.

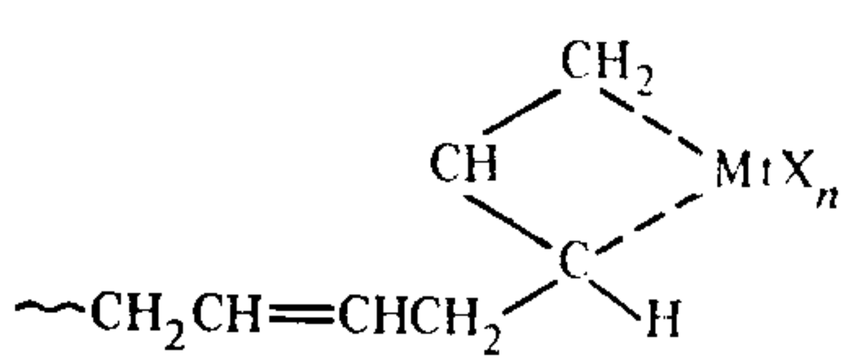
Полимеризация под действием π-аллильных комплексов переходных металлов. Рассмотренные выше катализаторы ионно-координационной полимеризации характеризуются крайне нестабильной σ-связью переходный металл — углерод [Ti—C, см. уравнение (III-147)]. В качестве катализаторов ионной полимеризации можно использовать и π-комплексы, в которых π-связь металл — углерод не является очень прочной: π-аллильные и π-кротильные производные Ni, Co, Cr (возможно, в комбинации с галогенидами металлов — $AlCl_3$, $TiCl_4$, VCl_3). Строение π-аллильных комплексов общей формулы $[(CH_2=CHCH_2)MtX]_2$ (X — галоген, Mt—Ni, Co) представлено ниже:



π-Аллильные комплексы переходных металлов получили наибольшее распространение для полимеризации диенов; по строению эти комплексы моделируют структуру активного центра растущей цепи (на примере полимеризации бутадиена):



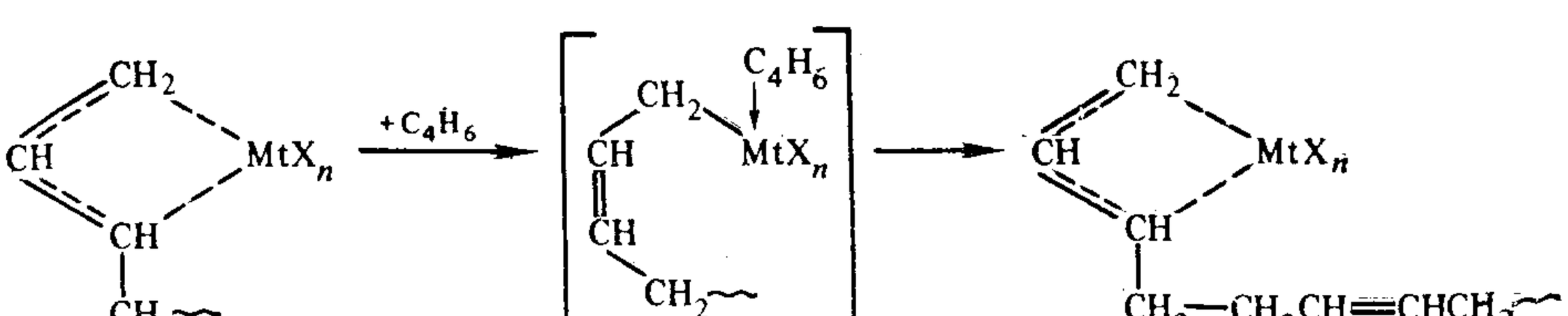
син-



анти-

причем здесь возможно различное расположение цепи относительно комплекса: *син*-конфигурация приводит к формированию 1,4-*транс*-последовательности звеньев, а *анти*-конфигурация — к 1,4-*цис*-чередованию звеньев.

Механизм полимеризации под действием π-аллильных комплексов представляет собой последовательность актов координации мономера на комплексе, образования σ-связи и вхождение мономера в цепь с регенерацией π-аллильного комплекса:



Если координация диена с атомом металла происходит по обеим двойным связям, то формируется *цис*-конфигурация цепи, если по одной — то преимущественно реализуется термодинамически более выгодная *транс*-форма. Существенное влияние на строение цепи полидиена оказывает и природа лиганда X в комплексе. Ниже приведено содержание *цис*- и *транс*-звеньев в полибутадиене, синтезированном на π-аллилникельгалогенидах $(CH_2{=}CHCH_2NiX)_2$ в растворе в бензоле:

X	Cl	Br	I
Содержание звеньев, %:			
1,4-*цис*	89	46	0
1,4-*транс*	7	53	97
1,2-*звенья*	4	1	3

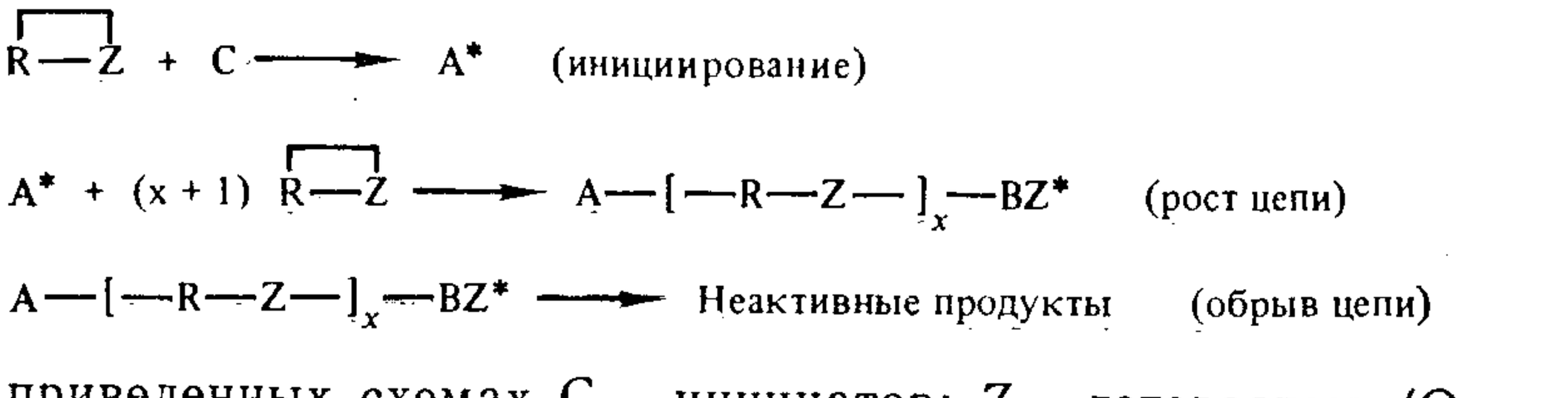
Ионно-координационная полимеризация полярных мономеров. Полярные группы мономеров, полимеризующихся по ионно-координационному механизму, способны легко вступать во взаимодействие со связью С — переходный металл или с металлорганическим соединением, разрушая их. Кроме того, функциональные группы полярных мономеров могут образовывать прочные комплексы с координационно-ненасыщенными производными переходных металлов, а это препятствует координации на них мономеров по связи С=С.

Полимеризация полярных мономеров происходит при устранении возможности образования указанных прочных комплексов путем экранирования полярных групп или существенного понижения их донорской активности. Мономеры типа $CH_2{=}CH(CH_2)_nXSiMe_3$ или $CH_2{=}CH{-}(CH_2)_nNR_2$ [R—$CH(CH_3)_2$; X—O, H; $n=2$—9] эффективно полимеризуются под действием титан-алюминиевых комплексов с образованием высокомолекулярных изотактических полимеров. Триметилсилильные ненасыщенные мономеры представляют собой соединения с пониженной электронодонорностью атомов O или N за счет сопряжения их электронов с вакантными *d*-орбиталями атома кремния. Указанное взаимодействие устраняет или существенно затрудняет комплексообразование с катализатором за счет полярных групп и эти мономеры полимеризуются как обычные α-олефины. Имеются сведения о полимеризации под действием инициаторов на основе переходных металлов таких полярных мономеров, как метилметакрилат, акрилонитрил, хотя природу этих реакций нельзя считать полностью выявленной; полагают, что процесс идет по анионному механизму.

§ 6. Ионная полимеризация гетероциклов

Полимеризация с раскрытием цикла — один из важнейших методов получения линейных высокомолекулярных соединений. Рассмотрим закономерности полимеризации основных типов гетеро-

циклических мономеров под действием ионных инициаторов. Этот цепной процесс, как и рассмотренные выше реакции радикальной и ионной полимеризации ненасыщенных мономеров, включает те же основные элементарные реакции:



В приведенных схемах C — инициатор; Z — гетероатом (O или S) или гетероатомная группировка (—NH—, —C(=O)—O—, —NHC(=O)— и др.); R — органический радикал или замещенные атомы кремния, фосфора, бора и других элементов; A* — активный центр (анион или катион), образовавшийся при взаимодействии цикла и инициатора; A — фрагмент инициатора; Z* — концевая активная группа, ответственная за рост цепи.

Таблица III-18. Гетероциклы. способные к ионной полимеризации

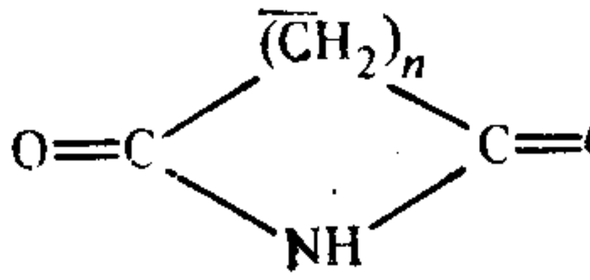
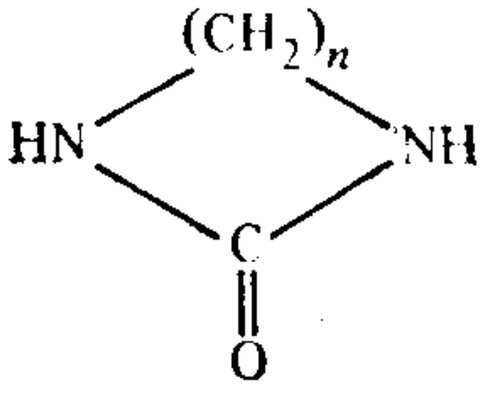
Вид гетероцикла	Число атомов в цикле, способном к полимеризации по механизму	
	анионному	катионному
Простые эфиры	3	3—6
Ацетали	Не полимеризуются	5—8
Сульфиды	3—4	3—5
Лактоны	4, 6—8	4, 6—8
Лактамы	4—13	4—13
Силоксаны	⩾6	⩾6
Галогенфосфазены	⩾6	⩾6

К полимеризации с раскрытием цикла способны простые циклические эфиры и тиоэфиры $\overline{CH_2(XCH_2)_{n-1}-X}$ (X—O или S), циклоацетали $\overline{-[CH_2O]_n-}$, лактоны $\overline{O(CH_2)_nC=O}$, лактамы $\overline{HN(CH_2)_nC=O}$ диорганоциклосилоксаны $[R_2SiO]_n$, дигалогенциклофосфазены $(X_2P=N)_n$ (X—Cl, Br), а также многие другие гетероциклы. В табл. III-18 приведены размеры перечисленных

циклов и их способность к анионной или катионной полимеризации.

Ионная полимеризация гетероциклов имеет ряд отличий от полимеризации ненасыщенных мономеров.

1. При полимеризации циклических соединений не изменяется электронная структура связей и их число в полимеризующейся системе и не появляются новые связи. Составное повторяющееся звено линейного полимера, образовавшегося при полимеризации циклического мономера, содержит те же связи, что и исходный цикл.

2. Способность к полимеризации зависит от размера цикла. Легко полимеризуются почти все напряженные 3- и 4-членные гетероциклы, а также 7-, 8-членные и циклы бóльшего размера. Что касается 5- и 6-членных, их способность к полимеризации зависит от природы цикла, инициатора и условий процесса. Так, 5-членный γ-бутиролактон $\overline{O(CH_2)_3C=O}$ не полимеризуется, а его 6-членный гомолог δ-валеролактон $\overline{O(CH_2)_4C=O}$ легко образует соответствующий сложный полиэфир. Из циклических имидов дикарбоновых кислот  5-членные ($n=2$) и 6-членные ($n=3$) не полимеризуются, а 7-членный ($n=4$) — полимеризуется. Циклические имидазолидононы  с пятью ($n=2$) и семью атомами в цикле ($n=4$) полимеризуются, а 6-членные ($n=3$) — нет. И таких примеров много.

Способность или неспособность цикла к полимеризации определяется изменением в этом процессе изобарно-изотермического потенциала $\Delta G=\Delta H-T\Delta S$. Цикл превращается в полимер, если при этом уменьшается изобарно-изотермический потенциал G, т. е. $\Delta G<0$: это возможно при уменьшении энтальпии системы и (или) увеличении энтропии. Так как при полимеризации циклов характер и число связей не изменяются, то энтальпия ненапряженного циклического мономера не будет отличаться от энтальпии линейного полимера. В случае напряженных 3—4-членных циклов их энтальпия выше, чем аналогичного линейного полимера, поэтому указанные циклы легко полимеризуются с выделением теплоты, соответствующей энергии напряжения цикла.

Полимеризация ненапряженных 5- и 6-членных циклов зависит от изменения энтропии: полимеризация возможна, если при переходе к полимеру энтропия возрастает.

3. В полимеризации гетероциклов специфически проявляется равновесие мономер⇄полимер. Если при полимеризации ненасыщенных мономеров в равновесии $M_n^* + M \rightleftarrows M^*_{n+1}$ всегда участвует молекула исходного мономера M, то деполимеризация линейного мономера, синтезированного на основе какого-то одного цикла, может привести к образованию других циклов (вплоть до макроциклов с числом атомов более 200):

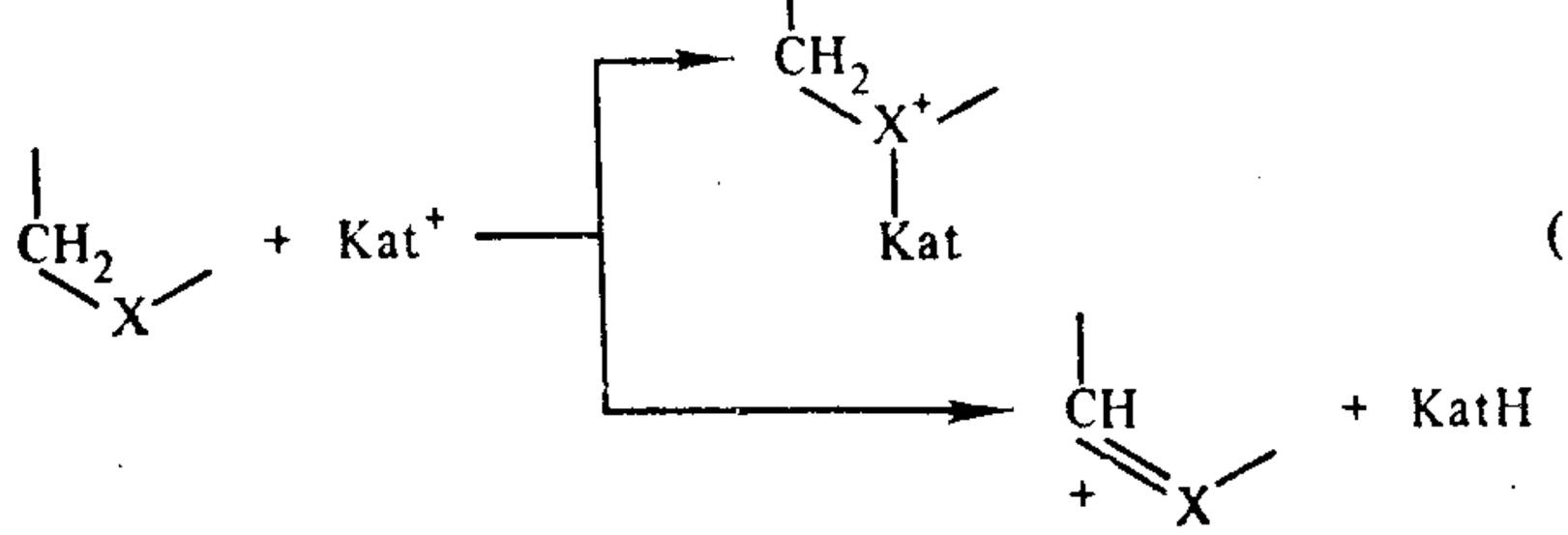
$$x\mathrm{M}_n \xrightleftharpoons{K_p} \mathrm{M}_{nx-y} + \textit{цикло-}\mathrm{M}_y \qquad \text{(III-158)}$$

исходный цикл — равновесная смесь полимера с циклами разных размеров

Полимеризация напряженных циклов имеет, как правило, неравновесный характер: например, анионная и катионная полимеризация оксиэтилена и других α-окисей, оксициклобутана. Однако полимеризация некоторых напряженных циклов является неравновесной только на первой стадии: после полного превращения такого напряженного цикла в линейный полимер и при сохранении активных центров начинается процесс деполимеризации с образованием термодинамически более выгодных ненапряженных циклов другого размера (например, 1,4-диоксана в случае полиоксиэтилена). В этом случае уравнение (III-158) можно представить в виде

$$n\mathrm{M}_x \rightarrow \mathrm{M}_{nx} \xrightleftharpoons{K_p} \mathrm{M}_{nx-y} + \mathrm{M}_y \qquad \text{(III-159)}$$

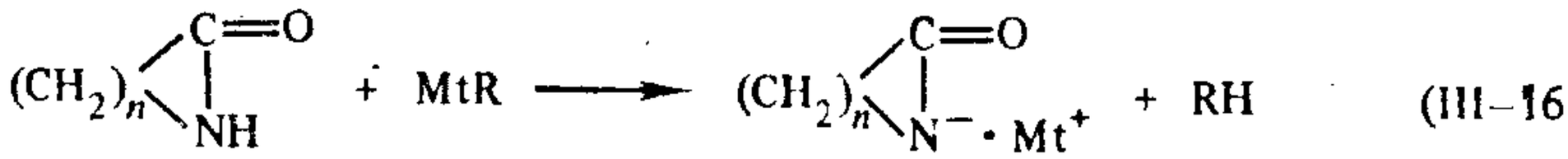
4. При полимеризации циклических мономеров необходима их предварительная активация на промежуточных стадиях, предшествующих разрыву цикла. В реакциях с катионными агентами такая активация определяется нуклеофильным характером гетероатомов и, иногда, возможностью отщепления атома водорода:



(III-160)

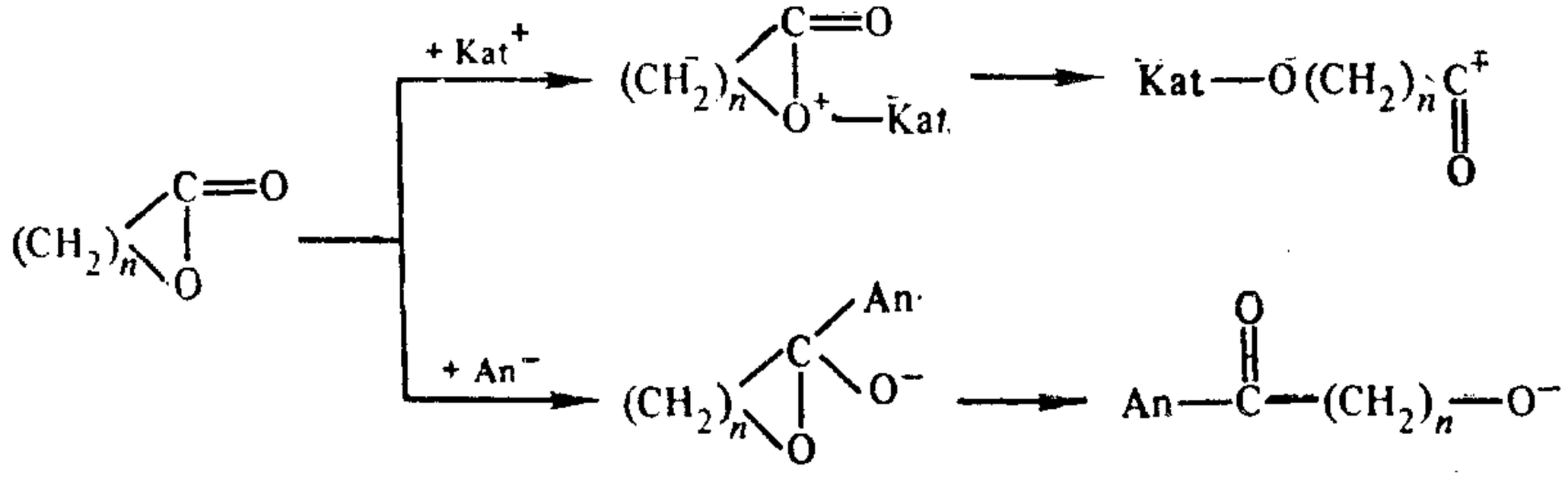
где X—O, S; Kat — катион. Как видно, в обоих случаях образуется более активная ониевая форма гетероцикла. Аналогичные реакции невозможны для анионных агентов, что обусловливает большую устойчивость к ним ненапряженных циклов (см. табл.

III-18 — простые эфиры, ацетали, сульфиды). При анионном инициировании предварительная активация возможна для лактамов и лактонов. В частности, первичным актом взаимодействия с лактамом анионного инициатора — органического производного щелочного металла MtR — является металлирование по азоту:



(III–161)

Аналогично ведут себя и лактоны, активация которых перед разрывом цикла возможна как анионами, так и катионами:



активация лактонов

образование активных центров при расщеплении циклов

При формальном сходстве в поведении лактамов и лактонов по отношению к ионному инициированию различием между ними является неспособность к полимеризации 5-членных лактонов, причина которой пока еще не выяснена.

Вид кинетических зависимостей ионной полимеризации гетероциклов, как и в случае ненасыщенных мономеров, различен и зависит от природы мономера, инициатора, полярности среды и характера процесса (равновесный или неравновесный). Многие реакции ионной полимеризации гетероциклов характеризуются кинетическими выражениями, близкими к уравнениям (III-89) и (III-96). В процессах, где реакция обрыва цепи не играет существенной роли, можно использовать кинетические зависимости для полимеризации с участием живущих цепей:

$$w_p = k_p [M] [M^*],$$

где [M*] — концентрация активных центров.

Для равновесных безобрывных процессов полимеризации гетероциклов

$$M_n^* + M \underset{k_{деп}}{\overset{k_p}{\rightleftharpoons}} M_{n+1}^* \qquad \text{(III-162)}$$

общая скорость определяется разностью между скоростями роста и деполимеризации:

$$w_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p [M] [M^*] - k_{деп} [M^*]. \qquad \text{(III-163)}$$

В условиях равновесия скорости прямого и обратного процессов равны и уравнение (III-163) можно переписать:

$$k_p [M]_p = k_{деп}, \qquad \text{(III-164)}$$

где $[M]_p$ — равновесная концентрация мономера [как и в уравнениях (III-42), (III-44) и (III-45)]. Тогда для любого времени t до достижения равновесия из (III-162) и (III-164) получим

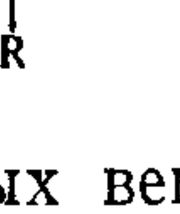
$$w_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p [M^*] ([M]_t - [M]_p). \qquad \text{(III-165)}$$

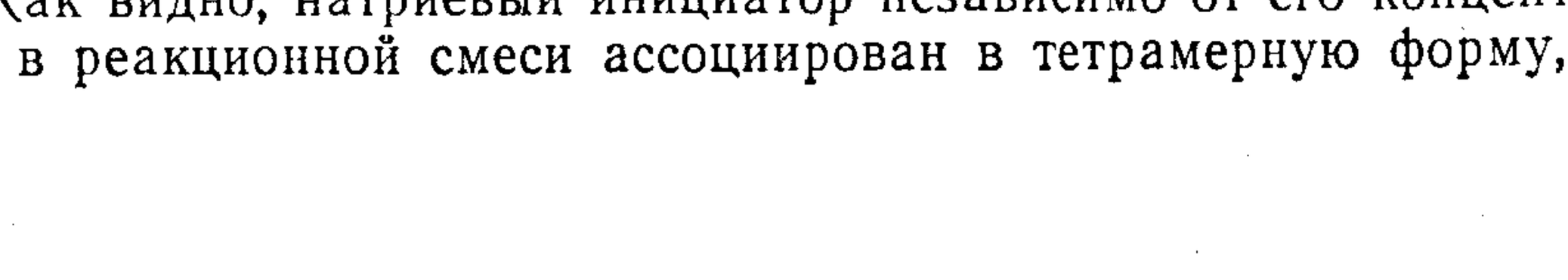
Интегрируя выражение (III-165) от 0 до t и от $[M]_0$ до $[M]_t$, получаем

$$k_p [M^*] t = \ln \left(\frac{[M]_0 - [M]_p}{[M]_t - [M]_p} \right). \qquad \text{(III-166)}$$

Среднечисловая степень полимеризации для любого момента времени определяется по уравнению, аналогичному (III-94) для безобрывных анионных процессов.

В связи с существенным влиянием химической природы гетероциклов на их ионную полимеризацию рассмотрим основные закономерности этого процесса применительно к наиболее важным типам циклических мономеров (см. табл. III-18).

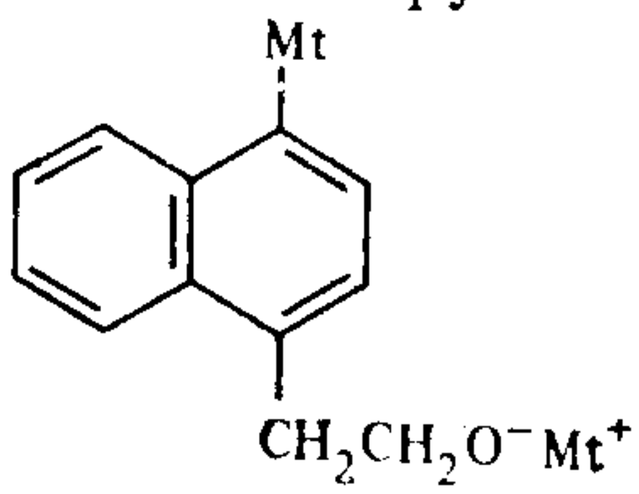
Циклические эфиры полимеризуются как по катионному, так и по анионному механизмам, хотя последний реализуется лишь для трехчленных окисей α-олефинов  (R — органический радикал или H). Анионную полимеризацию α-окисей проводят с использованием в качестве инициаторов щелочей, алкоголятов и фенолятов щелочных металлов, систем щелочной металл — нафталин и других анионных агентов — в любом случае растущие цепи содержат в качестве активных центров концевые группы $\sim CH_2O^-Mt^+$ (Mt — металл):



В отсутствие специально добавленных веществ процесс может идти безобрывно, т. е. по типу живущих цепей. В малополярных средах (углеводороды, эфирные растворители) активные центры ассоциированы, о чем свидетельствуют дробные порядки по инициатору (табл. III-19).

Как видно, натриевый инициатор независимо от его концентрации в реакционной смеси ассоциирован в тетрамерную форму, а

нафталиновые комплексы K и Cs при концентрации $>10^{-4}$ моль/л ассоциированы в тримерные агрегаты.

Иным, нежели в случае ненасыщенных мономеров, является механизм инициирования натрий-нафталиновыми комплексами полимеризации α-окисей: он состоит не в переносе электрона от анион-радикала на мономер (с. 192), а в присоединении двух молекул инициирующего агента к мономеру с образованием нафталина и активной частицы 

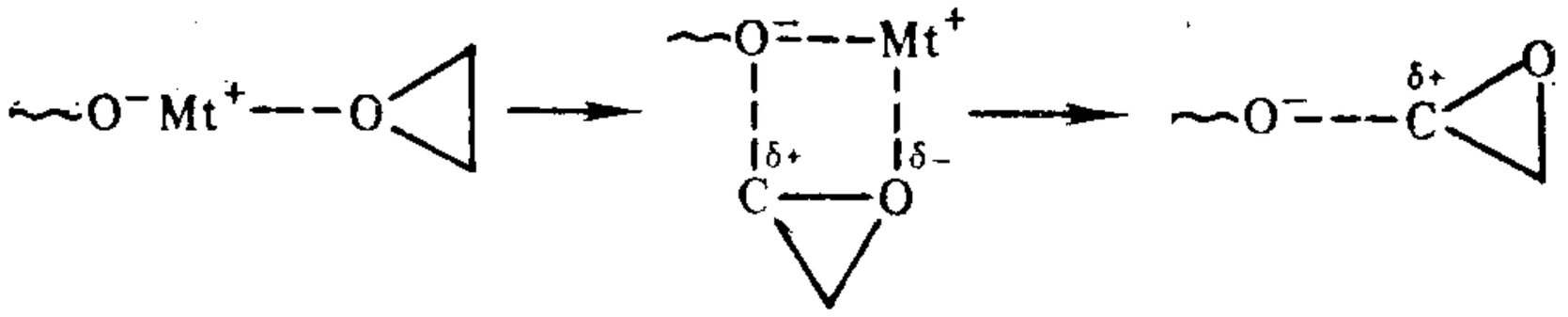
, ответственной за дальнейший рост цепи.

Таблица III-19. Порядок реакции по инициатору для полимеризации окиси этилена в углеводородных средах в присутствии комплексов металл — нафталин

Щелочной металл	Порядок реакции по инициатору при его концентрации, моль/л	
	10^{-4}—10^{-5}	$>10^{-4}$
Натрий	0,25	0,25
Цезий	1	0,33
Калий	1	0,33

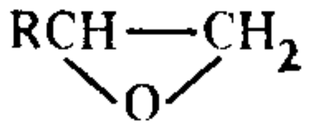
Еще одним отличием полимеризации окиси этилена на активных центрах $\sim CH_2CH_2O^-Mt^+$ является то, что в эфирных средах (ТГФ) они в значительно меньшей степени диссоциированы по сравнению с углеводородными живыми цепями $\sim CH_2^-Mt^+$. Так, константа диссоциации активных концов полиоксиэтиленовых цепей с противоионами K и Cs ($\sim CH_2CH_2O^-K^+$ и $\sim CH_2CH_2O^-Cs^+$) в ТГФ имеет $K_д \sim 10^{-10}$, что позволяет пренебречь полимеризацией на свободных ионах. Поэтому константу скорости роста для области, где соблюдается первый порядок по активным центрам $\sim CH_2O^-Mt^+$, можно рассчитать по уравнению (III-89).

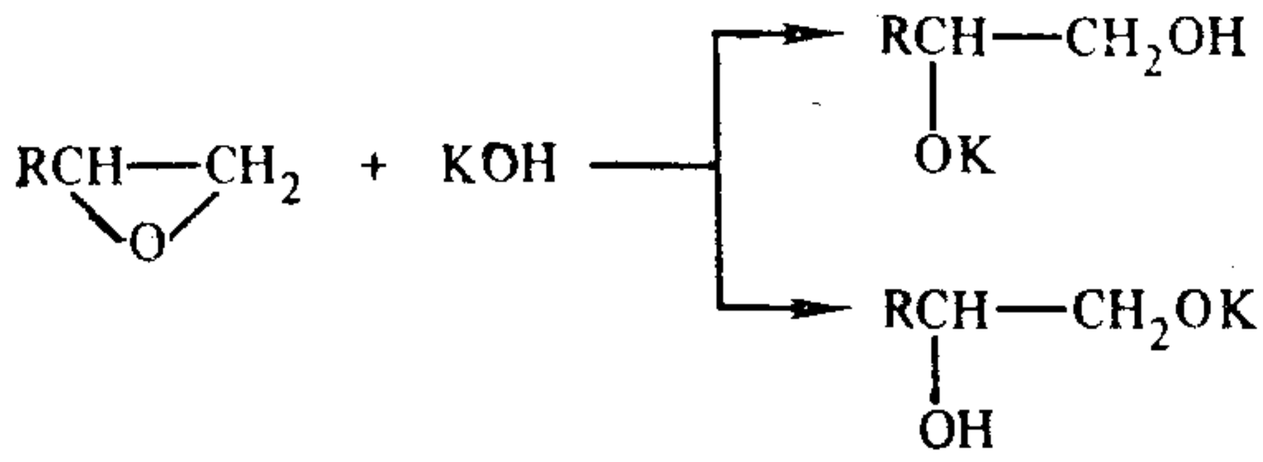
В полярных средах заметнее диссоциация ионных пар на свободные ионы ($K_д \sim 10^{-4}$—10^{-5}), но константы скорости роста цепи на ионных парах (k_p') и свободных ионах (k_p'') при полимеризации α-окисей различаются не так сильно, как в случае ненасыщенных мономеров. Одна из причин этого — специфическая активация кислородсодержащего цикла, которая возможна для ионных пар (структуры VIII и IX) и в меньшей степени — для свободных ионов (структура X):



VIII IX X

Характерным для переходных состояний VIII и IX является то, что во взаимодействии с циклом активно участвует противоион Mt^+ как атакующий (VIII), так и поляризующий агент (IX), в то время как в комплексе (X) поляризации, аналогичной (IX), нет. Этим, вероятно, и можно объяснить не столь существенную разницу в активности ионных пар и свободных ионов в анионной полимеризации α-окисей.

Для замещенных α-окисей  , как и для других несимметрично замещенных гетероциклов, возникает вопрос о месте разрыва цикла:



На примере оптически активной окиси пропилена было показано, что реакция проходит по первой схеме, т. е. с образованием первичных ОН-групп (в катионном инициировании наблюдается противоположный эффект).

Часто для анионного инициирования полимеризации применяют алкоголяты с добавкой свободного спирта R′OH с целью гомогенизации. Скорость полимеризации эпоксидного соединения (ЭС) в этом случае может быть определена по уравнению

$$w_p = -\frac{d[ЭС]}{dt} = k_p [ЭС] [R'OMt], \qquad (III\text{-}167)$$

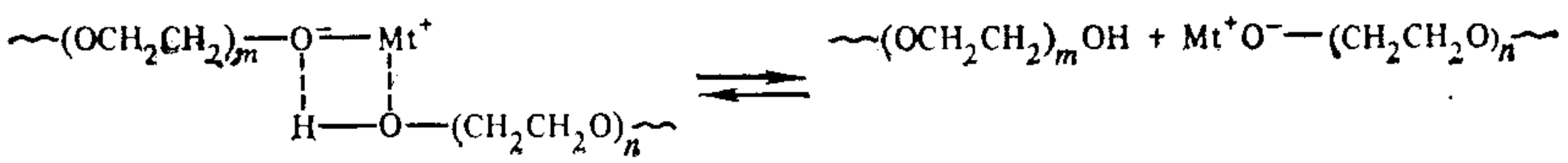
а среднечисловая степень полимеризации в отсутствие реакции обрыва равна:

$$\overline{x}_n = \frac{[M]_0 - [M]\,t}{[C]_0}\,. \qquad (III\text{-}168)$$

Однако добавление спирта R′OH приводит к реакциям обмена

$$\sim(OCH_2CH_2)_n - O^-Mt^+ + R'OH \rightleftarrows \sim(OCH_2CH_2)_n OH + R'OMt$$

Подобные реакции возможны и между полимерным спиртом и растущими цепями:

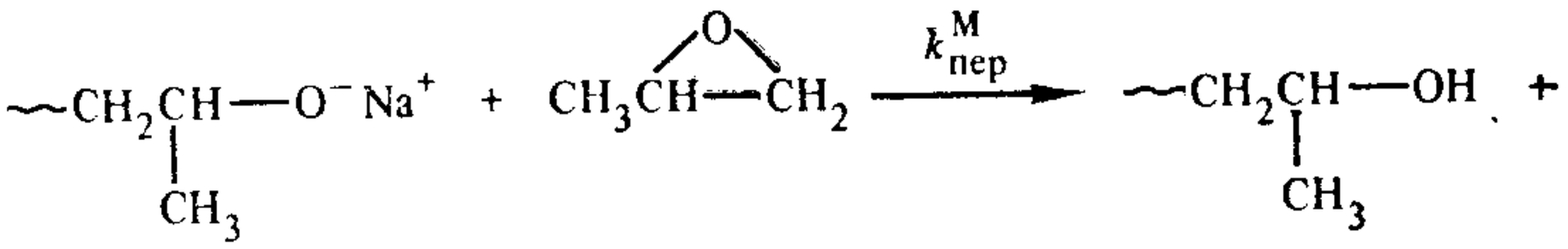


Протекание указанных обменных реакций не сказывается на общей скорости процесса, но приводит к уменьшению среднечисловой молекулярной массы (реакция с добавлением спирта)

$$\bar{x}_n = \frac{[M]_0 - [M]_t}{[C]_0 + [R'OH]} \qquad \text{(III-169)}$$

и расширению ММР.

При анионной полимеризации эпоксидов молекулярная масса образующихся полимеров редко превышает 10 000, причиной чего часто является низкая активность оксиранового кольца по отношению к анионному центру и наличие реакции передачи цепи на мономер, особенно заметной для замещенных эпоксидов. Так, при полимеризации окиси пропилена передача цепи включает отщепление водорода от алкильного заместителя и последующую быструю изомеризацию кольца:



В этом случае скорость исчерпания мономера определяется суммой скоростей реакций роста и передачи цепи:

$$-\frac{d[M]}{dt} = \left(k_p + k^M_{пер}\right)[M]\,[C]_0 \qquad \text{(III-170)}$$

Увеличение концентрации полимерных цепей [N] определяется скоростью реакции передачи цепи

$$\frac{d[N]}{dt} = k^M_{пер}\,[M]\,[C]_0. \qquad \text{(III-171)}$$

После интегрирования (III-171) и учитывая, что $C_M = \frac{k^M_{пер}}{k_p}$, получаем

$$[N] = [N]_0 + \frac{C_M}{1 + C_M}([M]_0 - [M]), \qquad \text{(III-172)}$$

где $[N]_0$ — концентрация полимерных цепей в отсутствие передачи цепи на мономер. Степень полимеризации в отсутствие передачи цепи на мономер равна:

$$(\bar{x}_M)_0 = \frac{[M]_0 - [M]}{[N]_0}, \qquad \text{(III-173)}$$

а при наличии передачи цепи на мономер

$$(\bar{x}_n) = \frac{[M]_0 - [M]}{[N]}. \qquad \text{(III-174)}$$

Из уравнений (III-172), (III-173) и (III-174) имеем

$$\frac{1}{\bar{x}_n} = \frac{1}{(\bar{x}_n)_0} + \frac{C_M}{1 + C_M}. \qquad \text{(III-175)}$$

Из зависимости $1/\bar{x}_n$ от $1/(\bar{x}_n)_0$ (рис. III-22) по отсекаемому на оси ординат отрезку рассчитывают константу передачи цепи на мономер. Для анионной полимеризации окиси пропилена из рис. III-22 найдены $C_M = 0{,}013$ (70°) и 0,027 (93°), что в 10^3—10^5 раз больше, чем при ионной полимеризации алкенов, и обусловливает низкие значения молекулярной массы образующегося полипропиленоксида.

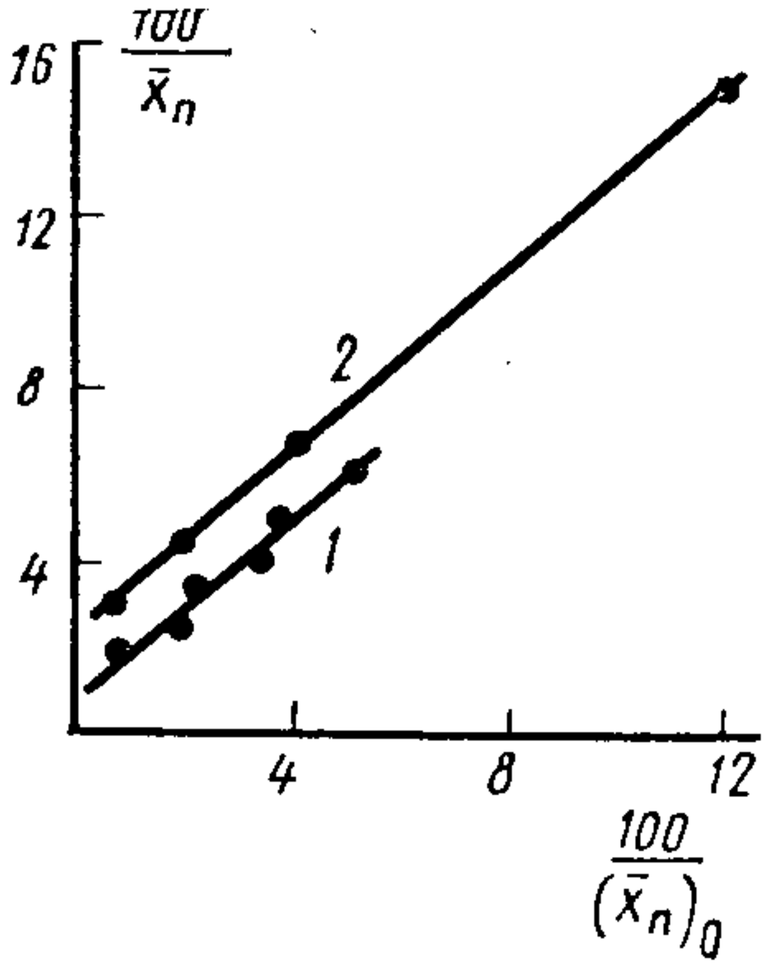


Рис. III-22. Влияние на молекулярную массу реакции передачи цепи на мономер при полимеризации окиси пропилена в диоксане в присутствии CH_3ONa при 70° (*1*) и 93° (*2*)

Значительно более высокие молекулярные массы достигаются при анионной полимеризации серосодержащих трехчленных циклов — эписульфидов (тииранов) $\underset{\diagdown\,S\,\diagup}{CH_2—CHR}$.

Так, полимеризация пропиленсульфида в неполярных углеводородных средах под действием BuLi протекает с индукционным периодом и медленно, но добавка 10% ТГФ устраняет индукционный период и существенно ускоряет процесс. Кинетическое уравнение этого процесса

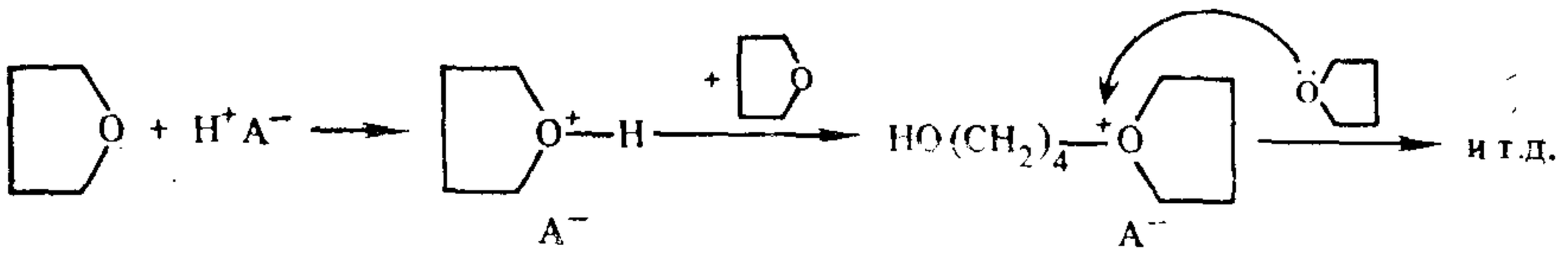
$$w = k\,[M]^2\,[C]\,[ТГФ]^2 \qquad \text{(III-176)}$$

свидетельствует о сложном характере инициирования, которое протекает как с участием контактных ($\sim S^-Li^+$), так и разделенных ионных пар ($\sim S^-[ТГФ \cdot Li]^+$).

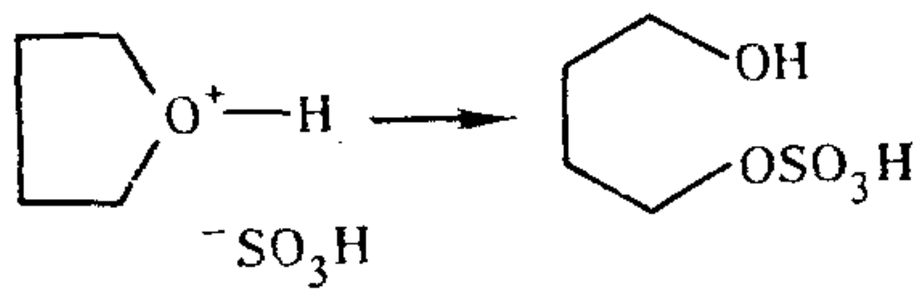
В рассматриваемом случае контактные ионные пары, а также ассоциаты $(\sim S^- \cdot Li^+)_n$ заметно уступают по активности разделенным ионным парам.

При полимеризации пропиленсульфида на натрийнафталиновом комплексе в среде ТГФ при —30° соотношение констант роста цепи на контактных (k_p') и разделенных ионных парах (k_p'') составляет $3 \cdot 10^{-4}$, что характерно для карбанионных процессов полимеризации алкенов.

Катионная полимеризация циклических эфиров возможна для соединений с 3—8 атомами в цикле. Инициаторы — те же, что и для полимеризации ненасыщенных мономеров, причем процесс протекает через стадию формирования третичного иона оксония, ответственного за рост цепи. Например, катионная полимеризация тетрагидрофурана:



Протонные кислоты полимеризуют циклические эфиры только в случае, если они достаточно сильны; у слабых кислот вследствие высокой нуклеофильности аниона он конкурирует с мономером в реакции с ионом оксония и обрывает цепь. Так, даже 10%-ная серная кислота недостаточно сильна, а ион $HOSO_3^-$ более нуклеофилен, чем молекула тетрагидрофурана: протонированный ТГФ предпочтительно реагирует с сульфат-ионом:

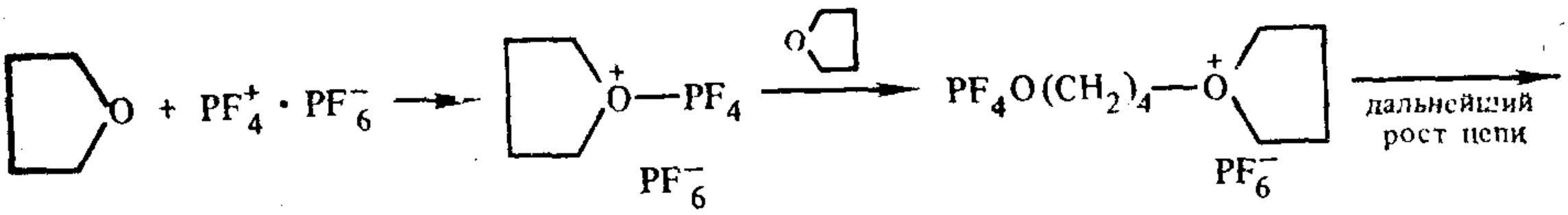


и полимеризация не идет.

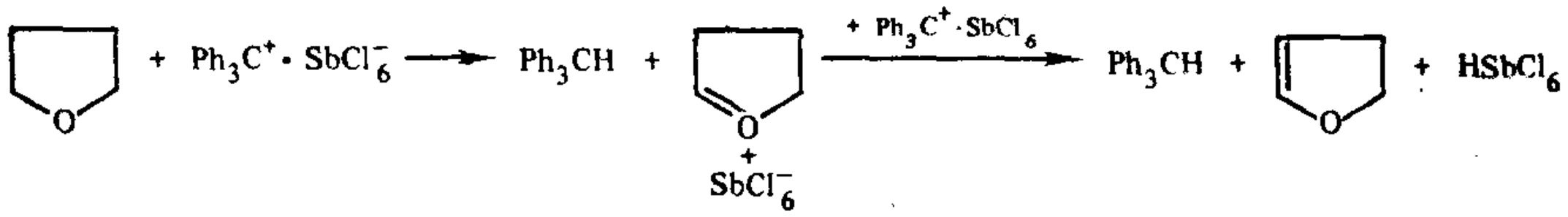
Для кислот Льюиса обычно необходимо присутствие сокатализатора с подвижным атомом водорода (вода, спирты). Например:

$$BF_3 + H_2O \rightleftarrows H^+ [BF_3OH]^-$$

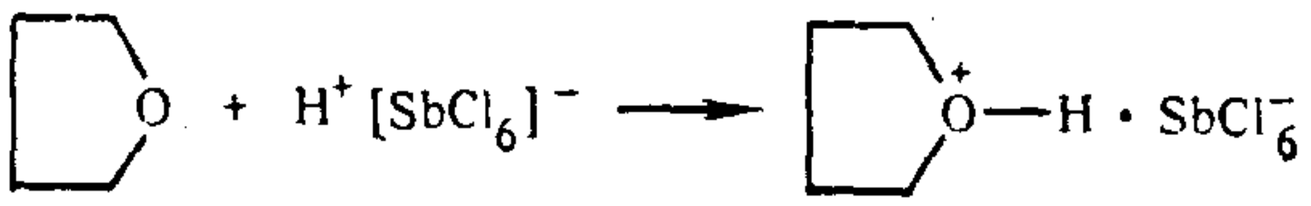
причем образующаяся комплексная кислота действует при полимеризации тетрагидрофурана аналогично протонной. Некоторые кислоты Льюиса существуют в растворе в виде ионной пары и в этом случае сокатализатор не нужен, например $2PF_5 \rightleftarrows PF_4^+PF_6^-$, и далее полимеризация ТГФ идет по схеме



При использовании в качестве инициаторов катионов карбония процесс протекает так же по оксониевому механизму, как в случае полимеризации ТГФ под действием соли $Ph_3C^+ \cdot SbCl_6^-$:



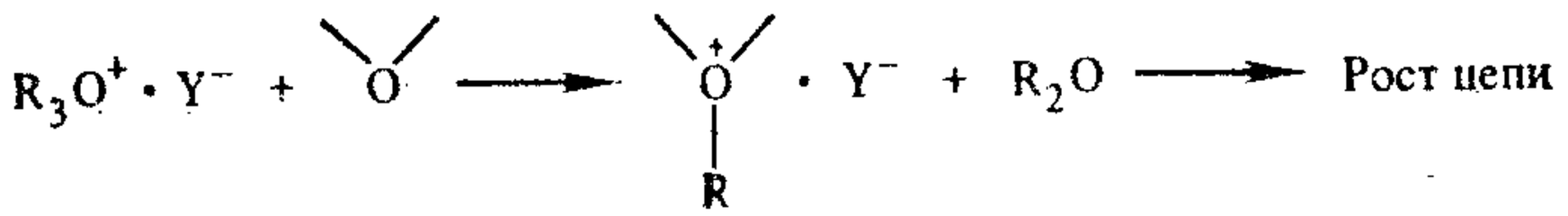
В результате истинным инициатором является комплексная кислота $HSbCl_6$:



Эффективными инициаторами катионной полимеризации простых циклических эфиров являются третичные соли оксония, образующиеся по схеме

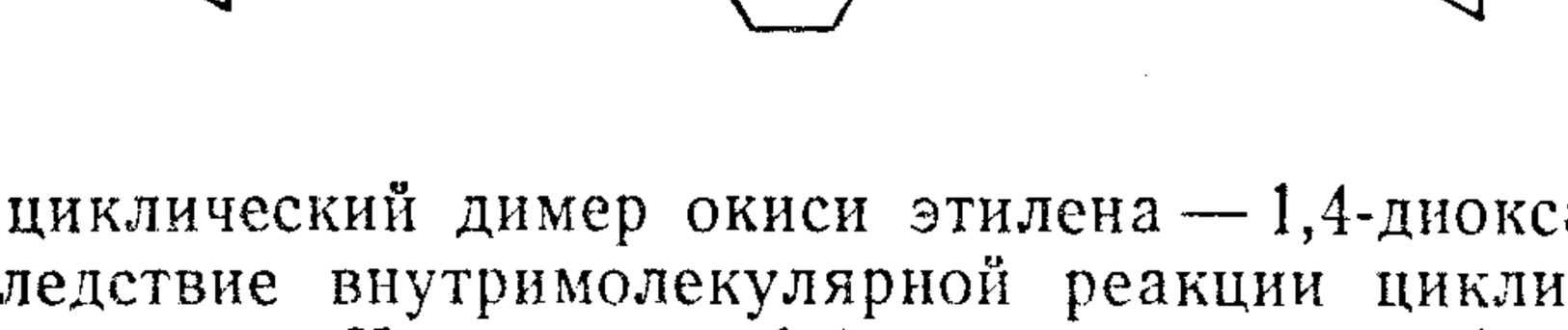
$$R_2O + BF_3 + RF \rightarrow R_3O^+ [BF_4]^-$$

Инициирование ими полимеризации происходит следующим образом:



Для инициирования катионной полимеризации простых циклических эфиров используют также органические производные Zn и Al. Так, полимеризация 3,3-*бис*-хлорметилциклооксабутана в присутствии (*изо*-Bu)$_3$Al протекает с участием долгоживущих цепей и приводит к образованию полимера с узким ММР (M_w/M_n = = 1,09).

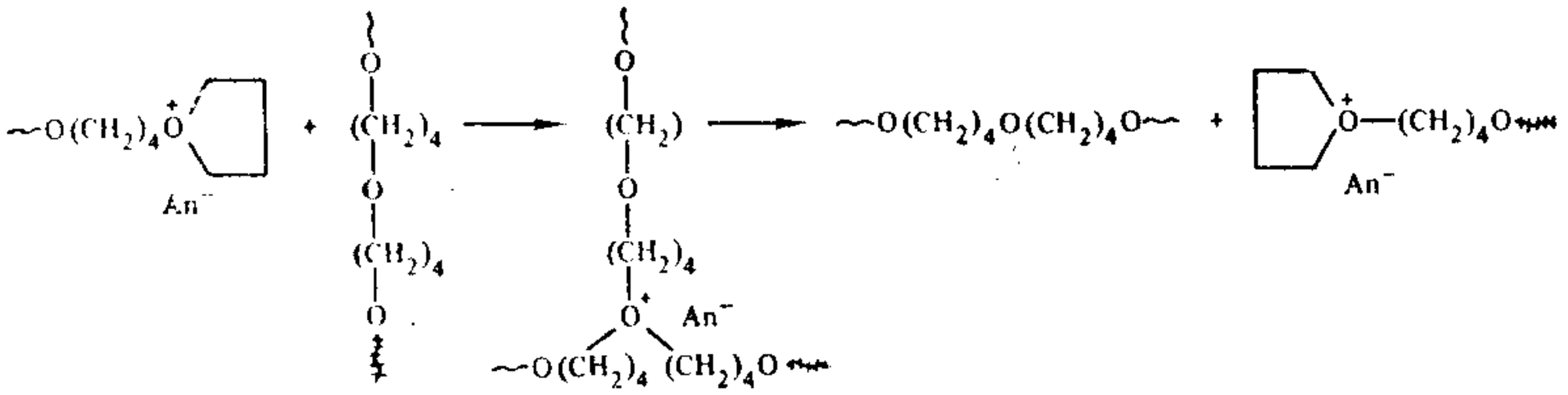
Обрыв цепи при катионной полимеризации простых циклических эфиров происходит так же, как и при катионной полимеризации алкенов. Прежде всего — это реакция растущего иона оксония с противоионом или его частью, например:



Возможно взаимодействие активных центров с сокатализатором (вода, спирты) и специально вводимыми добавками. Один из вариантов ограничения цепи — отщепление от ее активного конца цикла большего, чем исходный, размера. Так, в случае полимеризации окиси этилена протекает реакция

Как видно, циклический димер окиси этилена — 1,4-диоксан — образуется вследствие внутримолекулярной реакции циклизации с расширением кольца. Кроме того, 1,4-диоксан не способен к дальнейшей полимеризации, что необходимо учитывать в кинетических расчетах.

Передача цепи на полимер посредством алкильного обмена — обычный способ ограничения цепи при катионной полимеризации простых циклических эфиров:



Передача цепи через алкильный обмен может быть как межмолекулярной, так и внутримолекулярной (реакция с атомом кислорода собственной цепи, приводящая к образованию макроциклов).

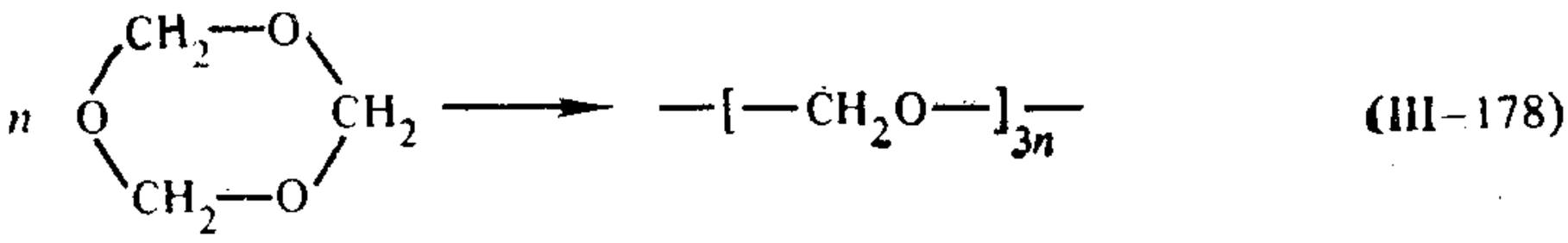
Кинетические зависимости катионной полимеризации простых циклических эфиров описываются теми же уравнениями, что и катионная полимеризация алкенов [см. выражения (III-133)—(III-139)], а для равновесных процессов при быстром инициировании — уравнением (III-165). При медленном инициировании общую скорость равновесной полимеризации можно найти из уравнения

$$w = k_и [C]_0 ([M]_0 - [M]) + k_р ([C]_0 - [C]) ([M_0] - [M]). \quad (III-177)$$

Ниже для полимеризации ТГФ в CH_2Cl_2 под действием $Et_3O^+ \cdot An^-$ при 0° приведены $k_р$, вычисленные по уравнению (III-165):

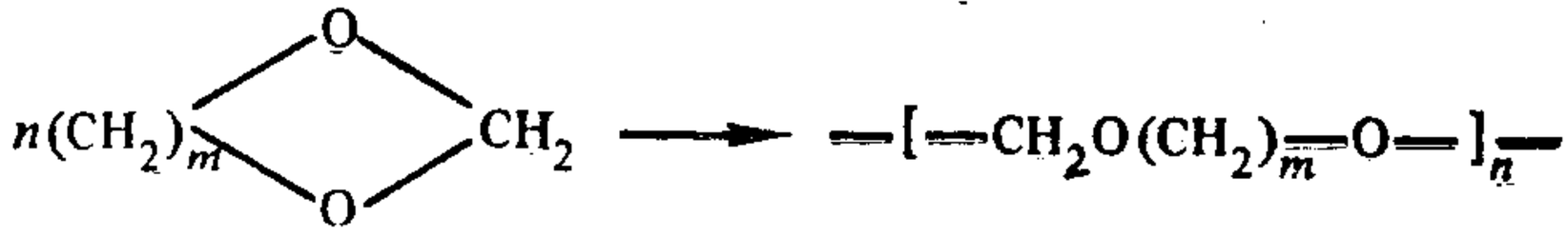
Анион (Ап$^-$) . .	BF_4^-	PF_6^-	SbF_6^-	ClO_4^-
$k_р \cdot 10^3$, л/(моль·с)	4,83	4,19	5,89	4,10

Циклические ацетали. Среди мономеров, не способных к анионной полимеризации (см. табл. III-18), наиболее детально исследована катионная полимеризация циклического тримера формальдегида — триоксана:



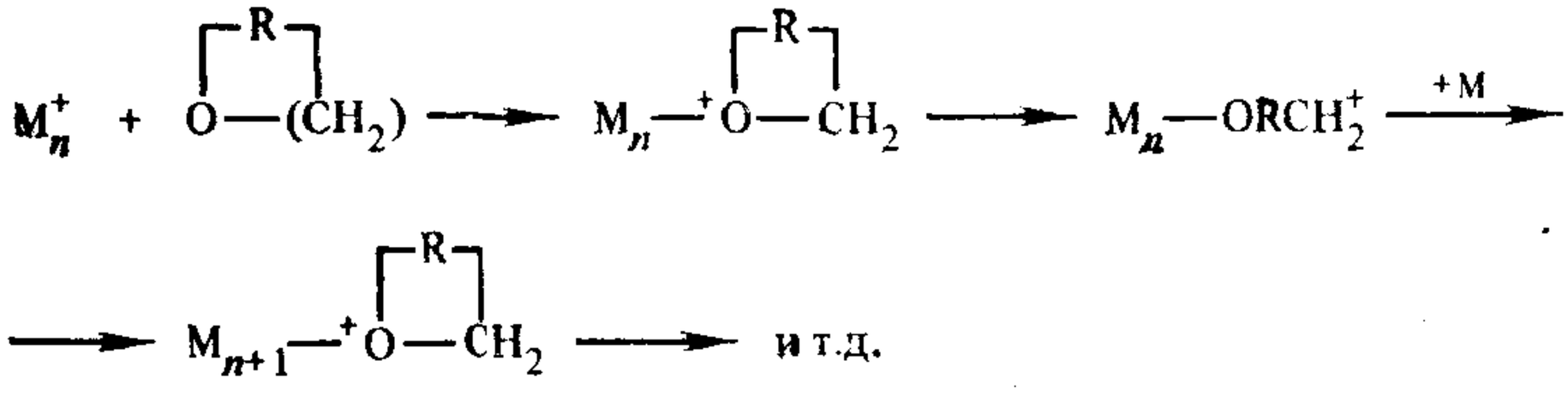
(III-178)

и циклических формалей диоксолана ($m=2$), диоксепана ($m=4$) и диоксокана ($m=5$):



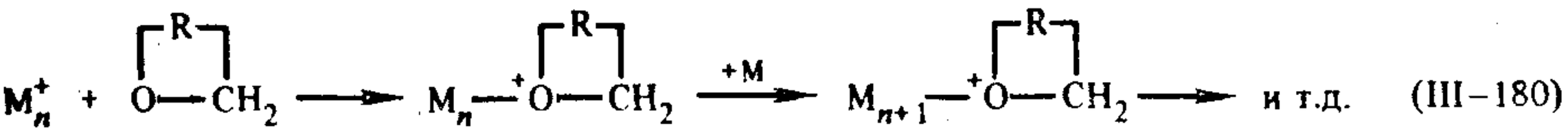
При полимеризации циклических ацеталей принципиальным является вопрос о природе активных центров. Так, в результате реакции (III-178) образуется линейный полиоксиметилен, который может быть синтезирован также катионной полимеризацией формальдегида, причем рост цепи в последнем случае протекает на карбониевых активных центрах $\sim OCH_2^+$. Поэтому при полимери-

зации триоксана и других циклоацеталей сначала предполагали, что рост цепи происходит попеременно на карбониевых и оксониевых центрах:



(III–179)

В настоящее время предпочтение отдают схеме, предусматривающей сохранение активной оксониевой формы на всем протяжении процесса:

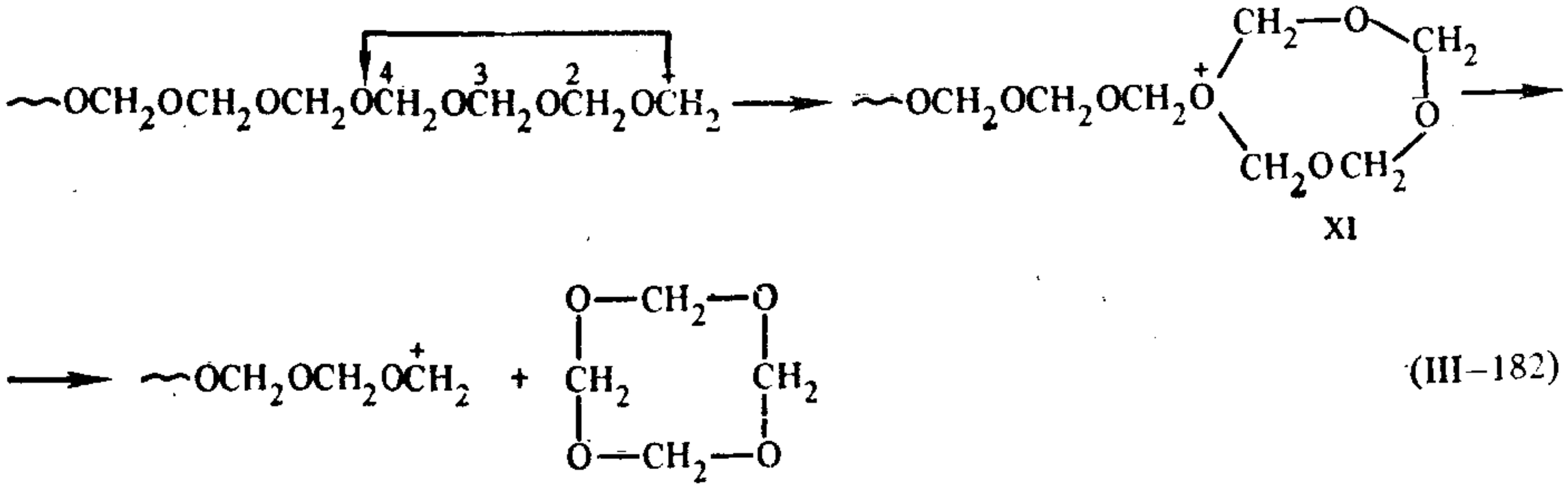


(III–180)

В пользу схемы (III-180) свидетельствует большая устойчивость оксониевых ионов, что делает эту реакцию энергетически более выгодной. Тем не менее возможность участия в процессе центров $\sim OCH_2^+$ при катионной полимеризации циклических ацеталей (а также и простых эфиров) полностью исключить нельзя. Карбониевые ионы могут периодически возникать на стадии роста, проходящей через оксониевые активные центры:

(III–181)

Превращение (III-181) объясняет такую важную черту полимеризации простых циклических эфиров и ацеталей, как образование в этом процессе циклов, по размеру отличающихся от исходного:

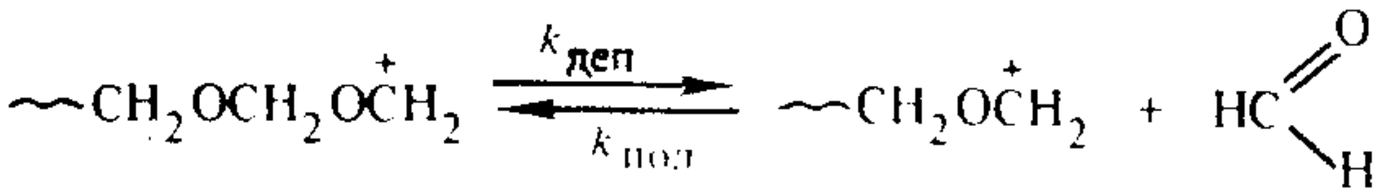


XI

(III–182)

Активный оксониевый фрагмент XI является центром роста цепи при взаимодействии с новыми молекулами мономера по обычной схеме, но вследствие реакции с атомами кислорода собственной цепи возможно образование циклов разного размера

(в том числе и исходного триоксана), а также более коротких линейных соединений. Так, катионная полимеризация триоксана по схеме (III-178) протекает с индукционным периодом, в течение которого образуется формальдегид:



(III-183)

Лишь только после достижения стационарной концентрации формальдегида наблюдается образование твердого нерастворимого в реакционной смеси полиоксиметилена. С учетом уравнения (III-165) и полимеризационно-деполимеризационного равновесия скорость катионной полимеризации триоксана может быть выражена уравнением

$$-\frac{d\,[T]}{dt} = k_р\,[T]\,[C]_0 + k_п\,[Ф]\,[C]_0 - k_{деп}\,[C]_0, \qquad (III\text{-}184)$$

где [Т] и [Ф] — концентрация триоксана и формальдегида; $[C]_0$ — начальная концентрация катализатора; $k_р$ — константа скорости роста при присоединении молекулы триоксана к активному концу; $k_п$ и $k_{деп}$ — константы скорости полимеризации и деполимеризации формальдегида в этом процессе.

Интегрируя уравнение (III-184) от 0 до t, получаем

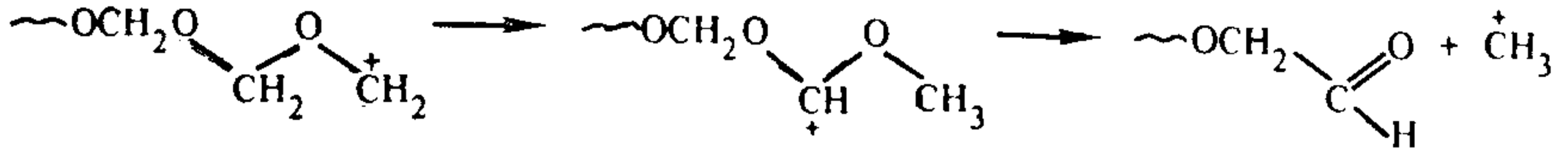
$$[T]_0 - [T]_t = k_р\,[C]_0\,[T]_t - \frac{k_{деп}}{k_п}, \qquad (III\text{-}185)$$

а индукционный период τ равен:

$$\tau = \frac{k_{деп}}{k_п k_р\,[T]\,[C]_0}. \qquad (III\text{-}186)$$

Индукционный период может быть полностью исключен введением в систему формальдегида в количестве, соответствующем его равновесному содержанию (0,06 моль/л при 30°).

Обрыв цепи при катионной полимеризации триоксана осуществляется теми же способами, что и в случае простых циклических эфиров, а также передачей цепи путем внутримолекулярного переноса гидрид-иона:



Повышение температуры, как правило, способствует уменьшению молекулярной массы полиацеталей вследствие возрастания доли реакций обрыва. Суммарная энергия активации полимеризации простых циклических эфиров и ацеталей в большинстве случаев равна 20,8—62,4 кДж/моль. Из табл. III-20 видно, что ΔH связана с напряженностью цикла, причем в случае 3- и 4-членных циклов ΔH сравнима с тепловым эффектом процесса полимеризации алкенов.

Полимеризация лактамов. Полимеризация циклических амидов (в частности, лактамов) может быть осуществлена по катионному и анионному механизмам (см. табл. III-18):

$$n\overline{CO(CH_2)_mNH} \rightarrow -[-CO(CH_2)_m NH-]_n-$$

где $m=2$ (β-пропиолактам), $m=3$ (γ-бутиролактам), $m=4$ (δ-валеролактам), $m=5$ (ε-капролактам), $m=6$ (энантолактам) и др.

Таблица III-20. Теплота и энтальпия полимеризации циклических эфиров и ацеталей

Мономер	Число атомов в цикле	ΔH, кДж/моль	ΔS, Дж/(моль · град)
Окись этилена	3	94,0	—
Оксациклобутан	4	67,0	—
3,3-*Бис*-хлорметилоксациклобутан	4	84,0	82,8
Тетрагидрофуран	5	22,0	74,9
1,3-Диоксепан	7	15,0	47,8
1,3-Диоксокан	8	53,2	—

Как следует из табл. III-21, полимеризация наиболее распространенных лактамов протекает с выделением теплоты, причем у лактамов с 5—8 атомами в цикле и у циклических эфиров и ацеталей такого же размера (см. табл. III-20) значения теплот полимеризации близки.

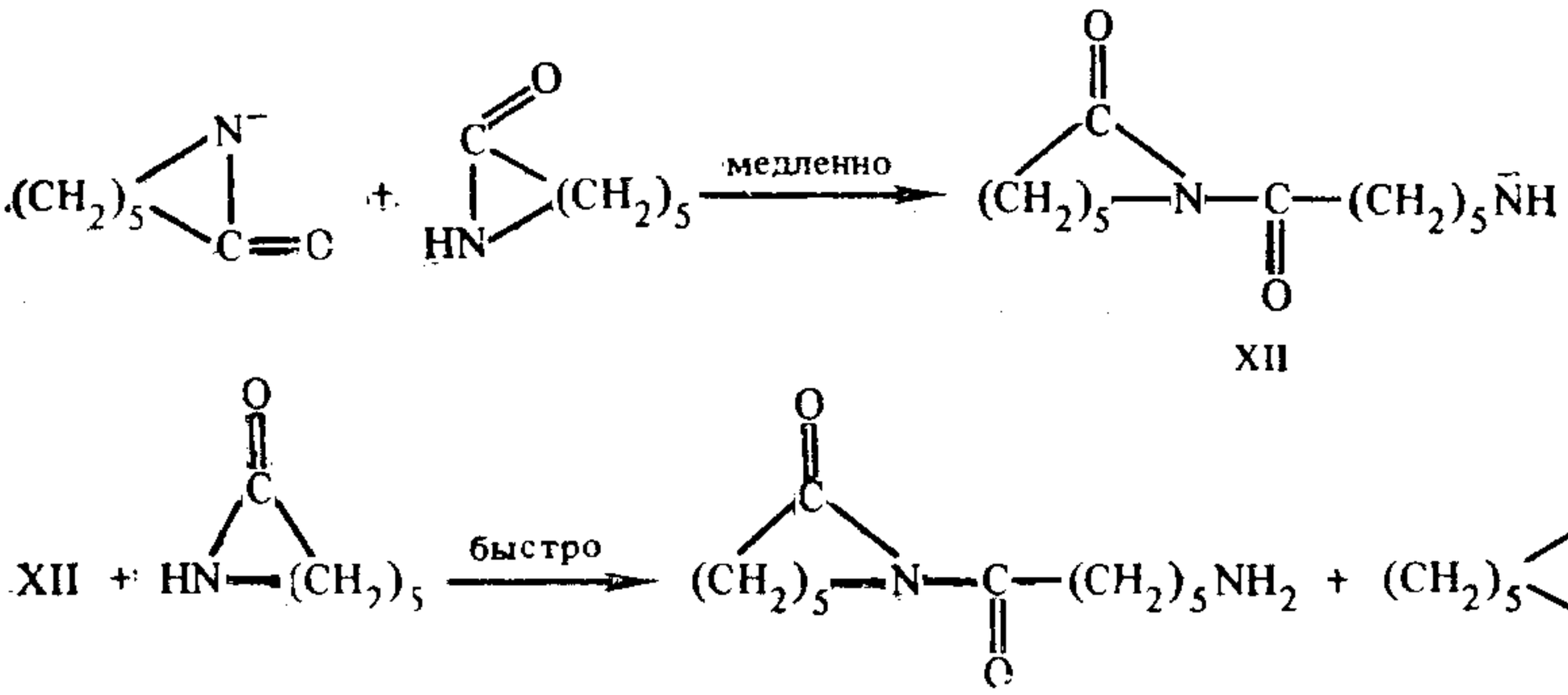
Таблица III-21. Теплота и энтропия полимеризации некоторых лактамов

Лактам	Число атомов в цикле	ΔH, кДж/моль	ΔS, Дж/(моль · град)
2-Пирролидон (γ-бутиролактам)	5	5,4	30,4
2-Пиперидон (δ-валеролактам)	6	4,6	25,0
ε-Капролактам	7	12,5	4,6
Энантолактам	8	23,7	16,6
Каприллактам	9	40,0	—

Наиболее детально исследована полимеризация ε-капролактама (ε-капроамида), на примере которого ниже рассмотрены закономерности образования полимеров этим классом гетероциклических мономеров.

Анионная полимеризация капролактама протекает под действием сильных оснований (щелочные металлы, их гидриды и амиды, металлорганические соединения).

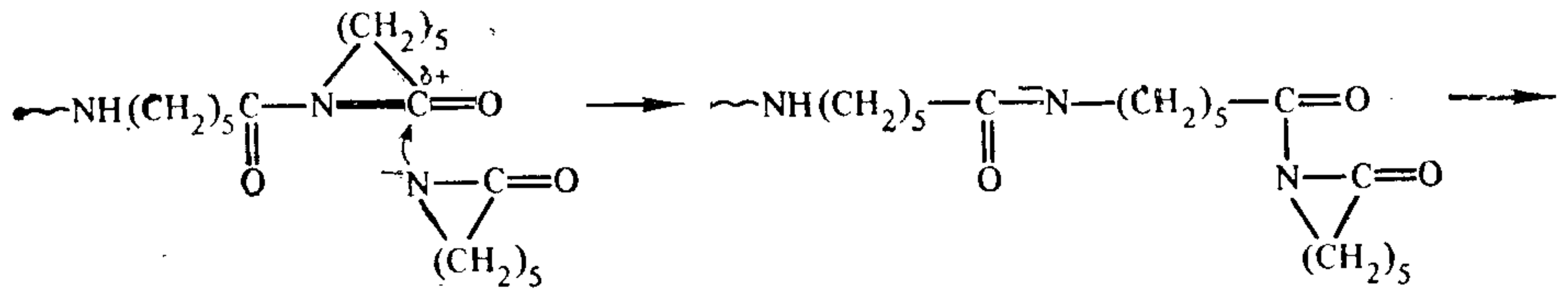
Первая стадия реакции инициирования анионной полимеризации представлена на схеме (III-161). Вторая стадия реакции инициирования включает взаимодействие аниона лактама с новой молекулой мономера с разрывом цикла (здесь и ниже катион опущен):

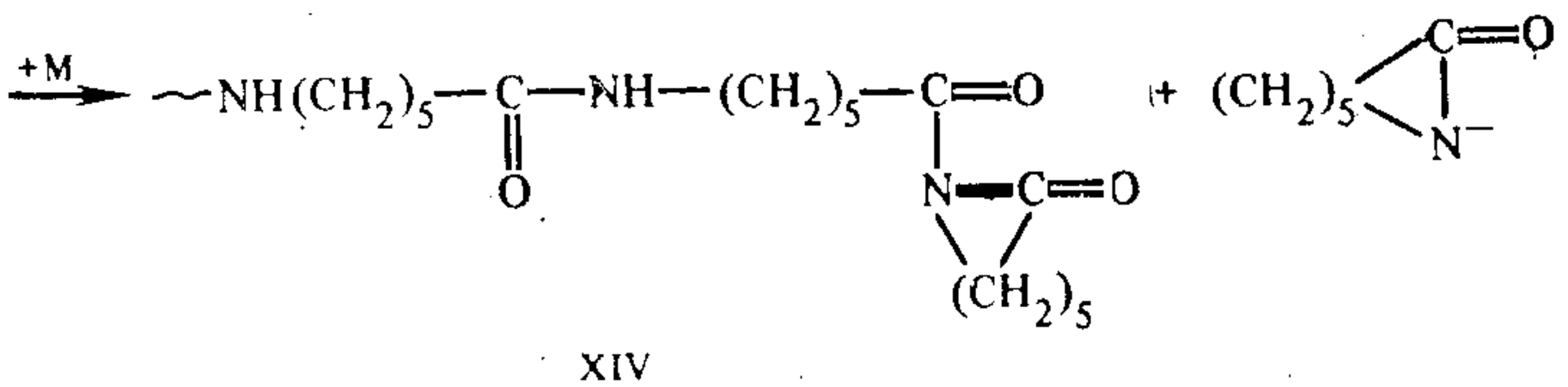


(III-187)

Образовавшийся циклолинейный имидный анион XII в отличие от аниона исходного амида не стабилизирован взаимодействием с карбонильной группой, является чрезвычайно активным и быстро отрывает протон от молекулы мономера [схема (III-187), вторая стадия].

Рост цепи происходит следующим образом:

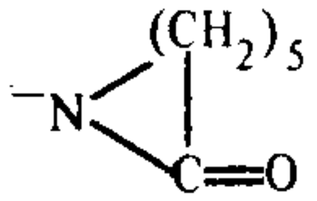




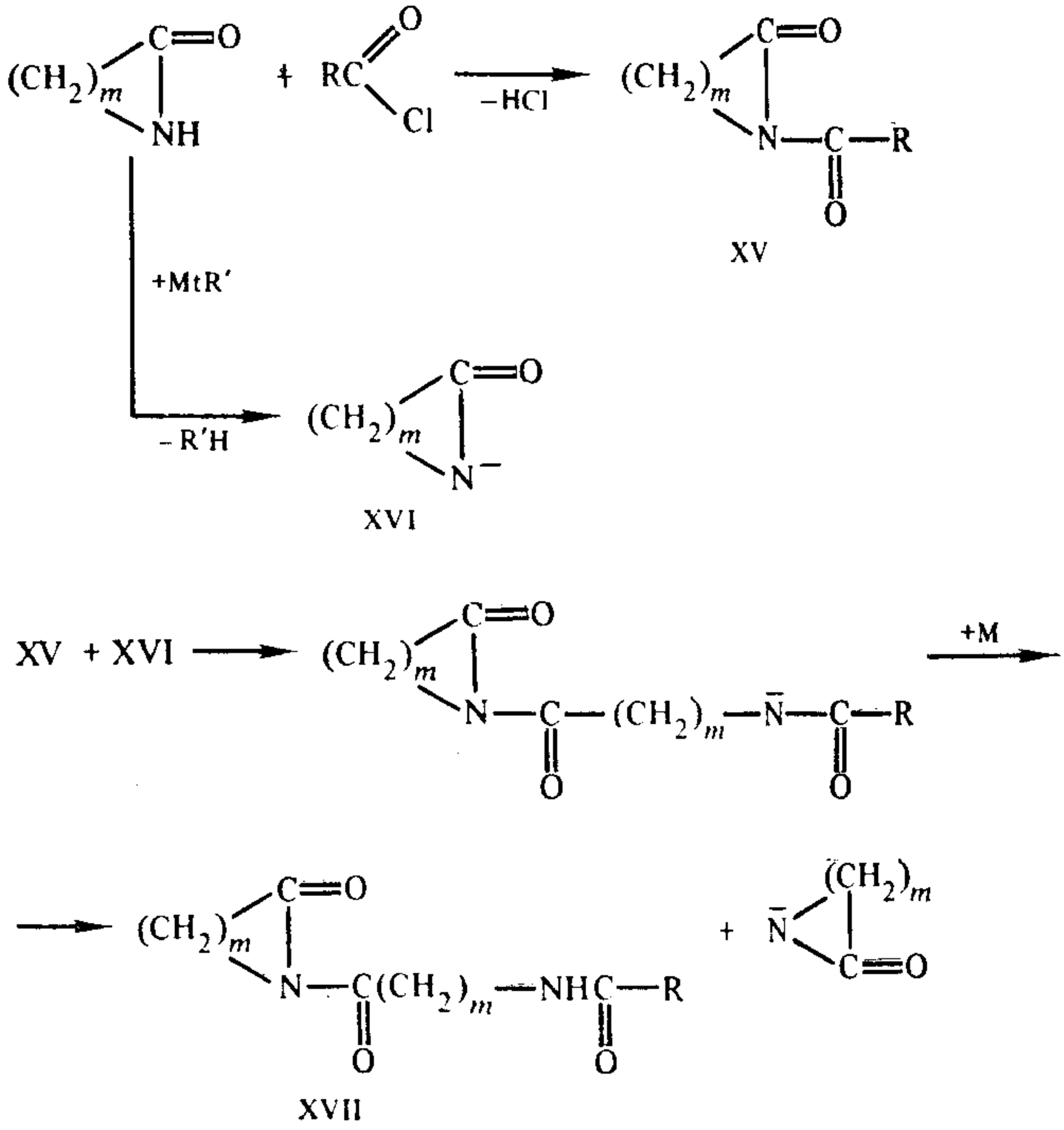
(III-188)

Как видно, концевой циклический фрагмент растущей цепи превращается в линейный участок с присоединенной к нему через имидную связь новой циклической группой. Естественно, что анион XIII так же быстро отнимает протон от новой молекулы циклического лактама, образуя еще одну анионную частицу мономера и рост цепи продолжается по схеме (III-188).

Рассматриваемый процесс отличают от всех других видов ионной полимеризации два момента:

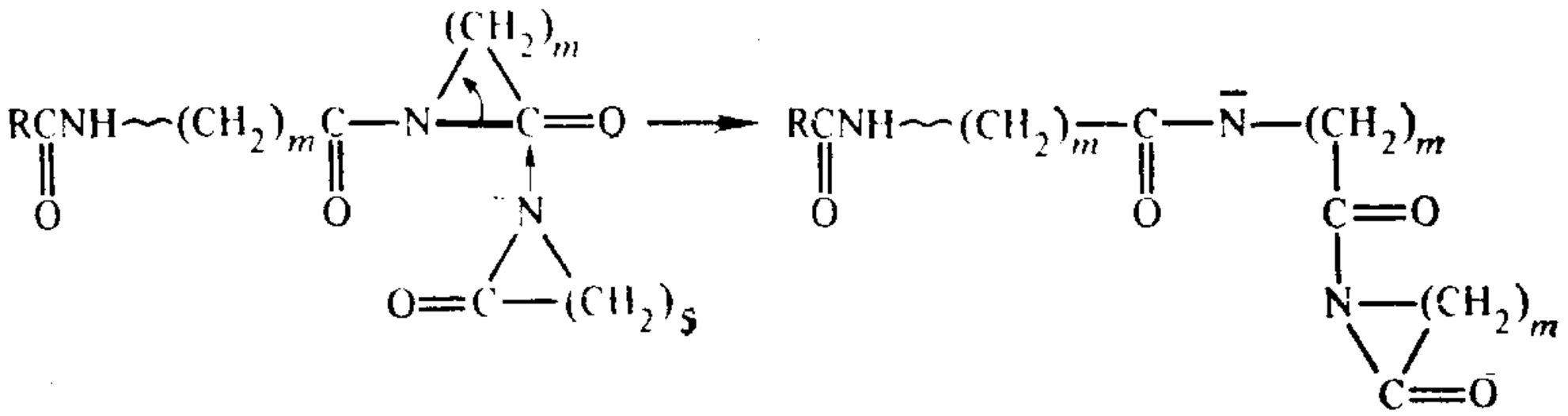
— растущий центр не является радикалом или ионом, а представляет собой циклическую амидную связь [на схеме (III-188) условно она выделена жирной линией]; электроположительные свойства этой связи увеличиваются соседней карбонильной группой, что повышает активность цикла по отношению к нуклеофильному аниону мономера;
— к растущей цепи присоединяется не сам мономер, а его активированная форма — анион  . Вследствие этого скорость полимеризации не зависит от концентрации мономера, а определяется [при условии быстрого отрыва протона в схемах (III-187) и (III-188)] только концентрацией активированной формы мономера, зависящей от количества исходного инициатора.

Образование имидного димера типа XII является самой медленной стадией анионной полимеризации, что определяет наличие больших индукционных периодов. Исключить их удается, применяя инициирующие системы, содержащие сильное основание и предварительно синтезированный N-ациллактам с активированным амидным циклом, например:



XVII

Рост цепи с участием XVII и его более длинных аналогов идет в соответствии со схемой (III-188)



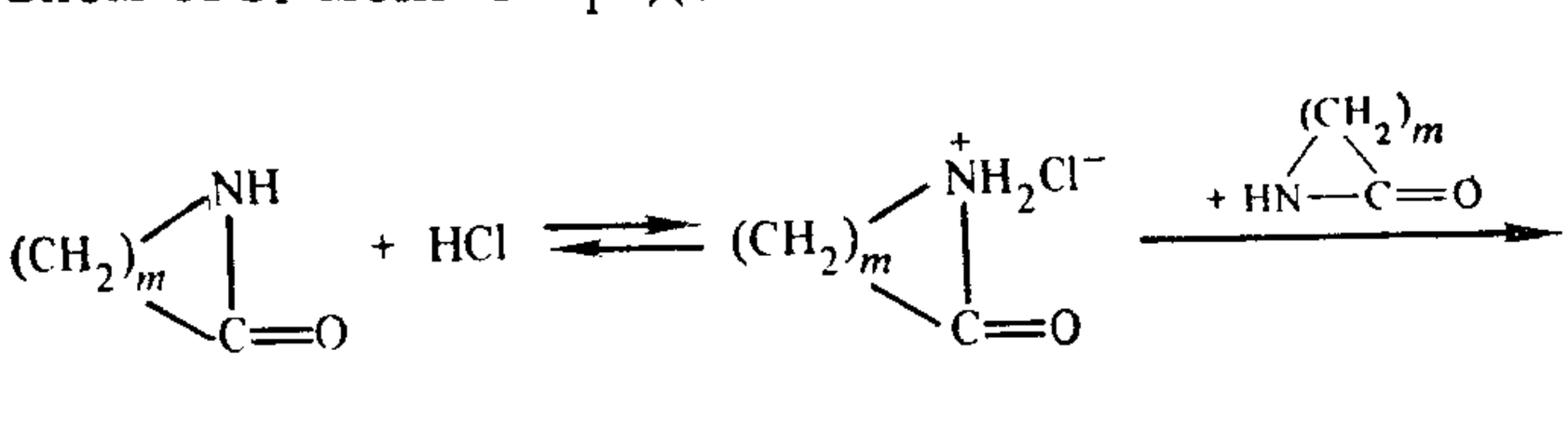
Ациллактамы являются истинными инициаторами процесса, а металлорганические соединения — сокатализаторами или промоторами, способствующими активации мономера. Скорость полимеризации в этом случае можно выразить уравнением

$$w = k\,[\mathrm{Im}]\,[\mathrm{M}^-],$$

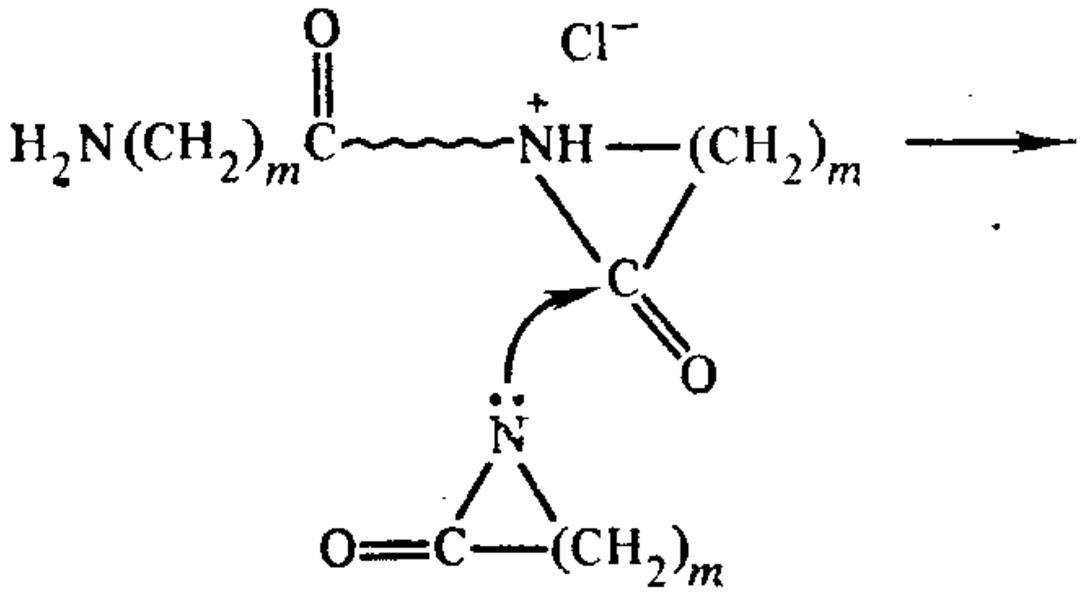
где [Im] и [M^-] — концентрации растущих имидных частиц и активированного мономера соответственно. Как видно, скорость анионной полимеризации лактамов теоретически должна возрастать с увеличением концентрации N-ациллактама и основания. В ряде случаев такая зависимость действительно соблюдается, хотя возможны и отклонения, обусловленные побочными реакциями гидролиза N-ациллактама и дезактивации анионных частиц.

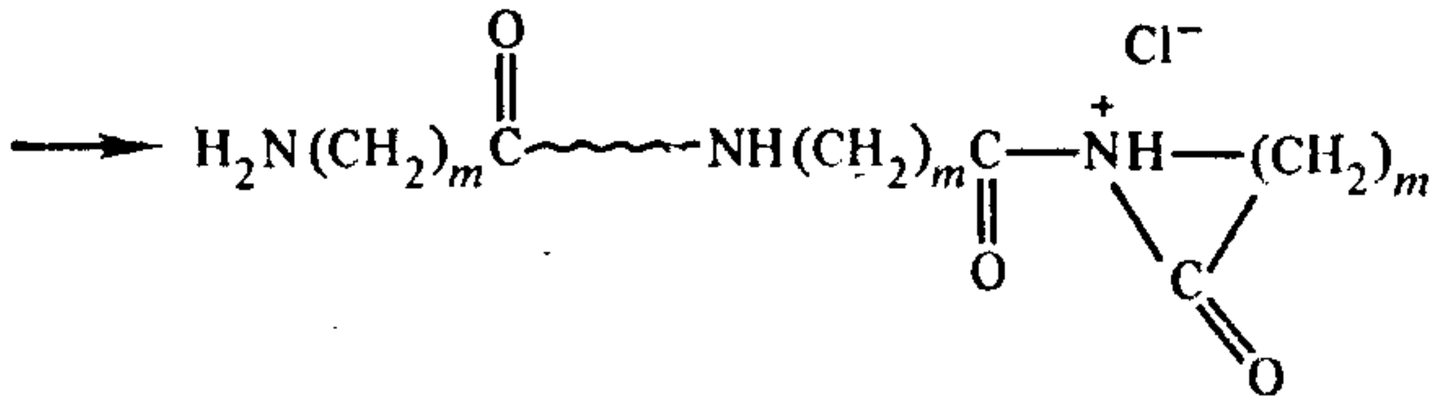
Зависимость молекулярной массы полимеров, образующихся при анионной полимеризации лактамов, такая же, как и для других процессов анионной полимеризации с формированием живущих цепей. Размер макромолекул растет с увеличением концентрации основания (повышение концентрации активированной формы мономера [M^-] ведет к росту конверсии φ) и с уменьшением количества N-ациллактама (инициатор) в соответствии с уравнением (III-120).

Катионная полимеризация лактамов протекает под действием протонных кислот (фосфорная, HCl, HBr, карбоновые кислоты), а также аминов. Так, полимеризацию под действием HCl можно представить схемой

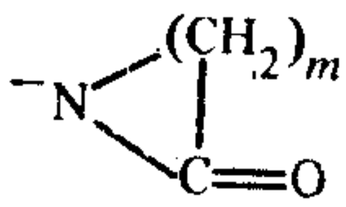


(инициирование) (III-189)



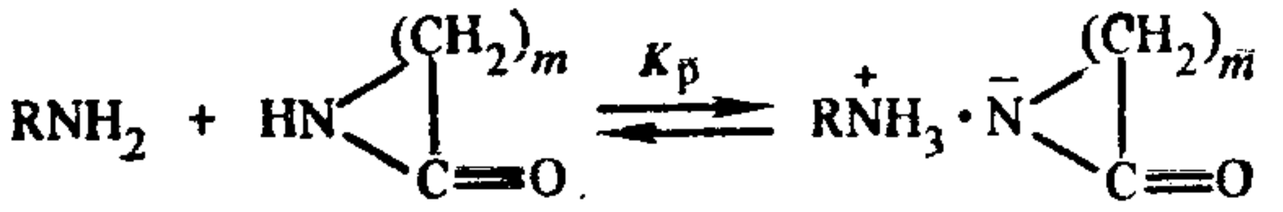


(рост цепи) (III–190)

Эта схема — реакции (III-189) и (III-190) — во многом похожа на схему анионной полимеризации лактамов: в обоих случаях активной частицей является концевой лактамный цикл, карбонильный атом С которого подвергается нуклеофильной атаке (мономером или активированным мономером) и в обоих случаях концевой цикл активируют, делая его частью амидной системы. Более сильная нуклеофильность аниона  (в сравнении с мономером) в анионной полимеризации компенсируется в случае катионного процесса протонированием атома азота концевого имидного цикла.

Кислоты Льюиса, например $SnCl_4$, также могут инициировать катионную полимеризацию лактамов; процесс протекает через стадию комплексообразования и разложения комплекса с генерацией HCl, являющегося истинным инициатором процесса.

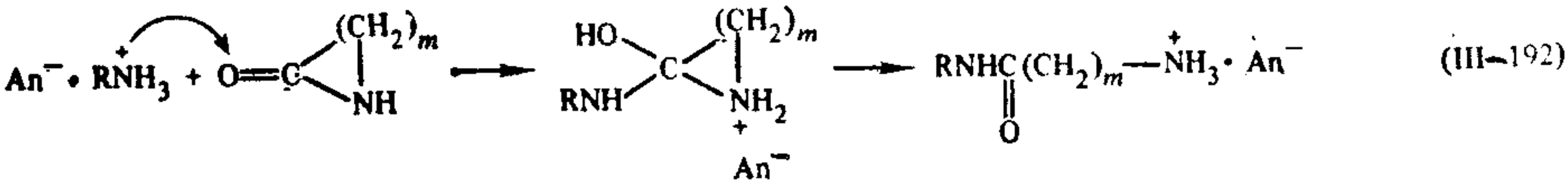
При инициировании полимеризации лактамов аминами (анилин, бензиламин) образуется аммонийная соль:



(III–191)

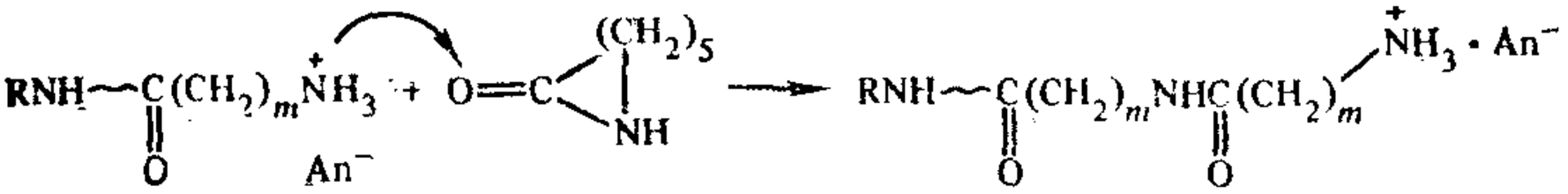
XVIII

Образование соли XVIII происходит медленно, поэтому полимеризация под действием аминов характеризуется индукционным периодом. Дальнейшие превращения, приводящие к формированию активного центра, включают реакции (Ап — анион лактама):



(III–192)

Рост цепи происходит путем присоединения молекулы мономера к аммонийному активному центру:



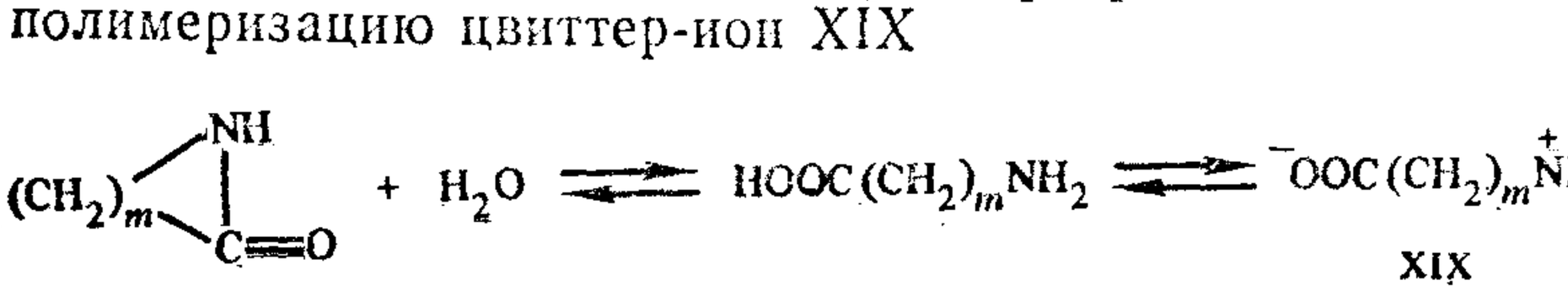
(III–193)

Как видно, и на стадии роста происходит перенос двух атомов водорода от аммонийной соли к атому азота лактама с одновременным раскрытием его цикла в соответствии со схемой (III-192).

Указанные выше превращения подтверждает факт исключения индукционного периода при использовании в качестве инициатора предварительно полученной соли амина и лактама, причем в этом случае скорость реакции пропорциональна концентрации аммонийной соли в первой степени: $w = k_p[M][\overset{+}{R}NH_3An^-]^{0,5}$.

При использовании амина наблюдается половинный порядок по концентрации активных центров, что обусловлено равновесным характером реакции (III-191). Так как в составе аммонийной соли амин и лактам находятся в равномолярном соотношении, то в соответствии с (III-191) следует, что $[RNH_2]^2 = [\overset{+}{R}NH_3 \cdot An^-]$ или $[\overset{+}{R}NH_3 \cdot An^-]^{0,5} = [RNH_2]$ и $w = k_p[M][\overset{+}{R}NH_3 \cdot An^-]^{0,5}$.

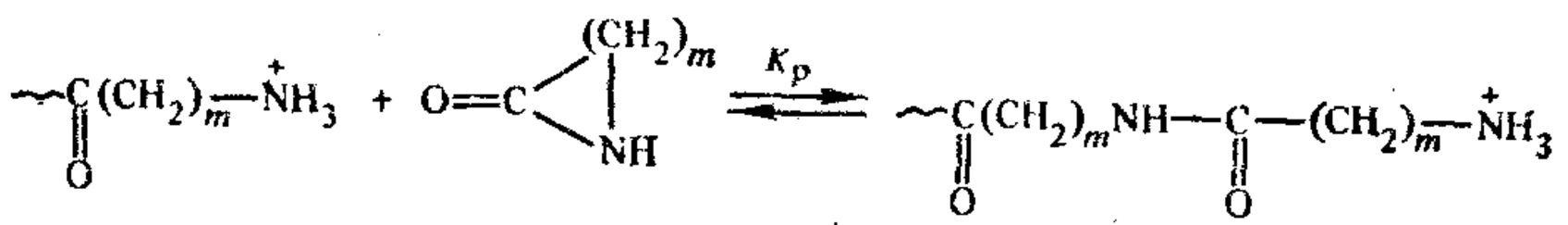
Гидролитическая полимеризация лактамов осуществляется под действием воды; процесс начинается с гидролиза лактама в аминокислоту, которая превращается в инициирующий полимеризацию цвиттер-ион XIX



(III–194)

XIX

Стадия роста— реакция обратимая



(III–195)

причем константа равновесия равна:

$$K_p = \frac{-[-NHCO-]-}{[M]}, \qquad \text{(III-196)}$$

где [M] — концентрация лактама, а —[NHCO—]— амидных связей в линейном полимере.

Известно, что константы равновесия экзотермических реакций (а полимеризация лактамов возможна только при отрицательных значениях энтальпии — табл. III-21) уменьшаются с повышением температуры. Следовательно, повышение температуры сдвигает равновесие (III-195) в сторону увеличения доли лактама в равно-

весной смеси, что и подтверждают приведенные ниже данные по гидролитической полимеризации капролактама:

T, °С	220	260	300
Содержание капролактама в равновесной смеси с полимером, %	1,8	6,7	8,9

Гидролитическая полимеризация лактамов также характеризуется индукционным периодом, который уменьшается с увеличением количества используемой воды; в течение индукционного периода формируются активные цвитер-ионные структуры XIX, начинающие рост цепей. Полностью исключить индукционный период можно введением в реакционную систему карбоновой кислоты.

Зависимости скорости гидролитической полимеризации лактамов от времени характеризуются кривыми с максимумами: на начальных участках вследствие повышения концентрации активных центров [M*] скорость растет, затем достигает постоянного значения и потом уменьшается вследствие понижения концентрации лактама.

Скорость гидролитической полимеризации после завершения индукционного периода выражают уравнением для равновесных процессов [выражение (III-165)], а среднечисленную степень полимеризации находят по уравнению

$$\bar{x}_n = \frac{[M]_0 - [M]_p}{[C]_0 - [C]_p},$$

где индекс «0» соответствует начальной, а «р» — равновесной концентрации мономера и активатора (воды). Связь между $\bar{x}_n$ и константами $K_и$ и $K_р$ устанавливают следующие соотношения.

Число полимерных цепей N в системе равно:

$$N = \frac{K_и [C]_p [M]_p}{(1 - K_p [M]_p)^2}, \qquad \text{(III-197)}$$

а общая концентрация амидных связей в полимерных цепях составляет:

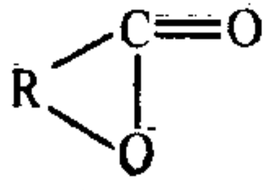
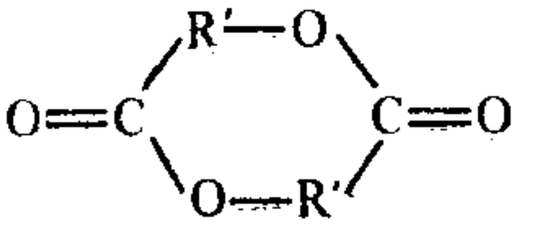
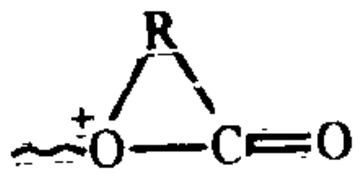
$$[-NHCO-] = \frac{K_и [C]_p [M]_p}{(1 - K_p[M]_p)}. \qquad \text{(III-198)}$$

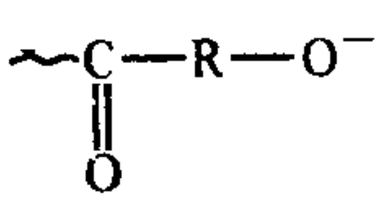
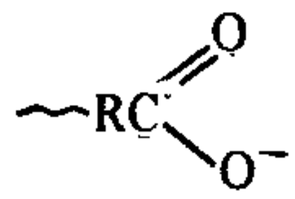
Так как $\bar{x}_n N = [-NHCO-]$, то из (III-197) и (III-198) следует еще одно выражение для $\bar{x}_n$:

$$\bar{x} = \frac{1}{1 - K_p [M]_p}. \qquad \text{(III-199)}$$

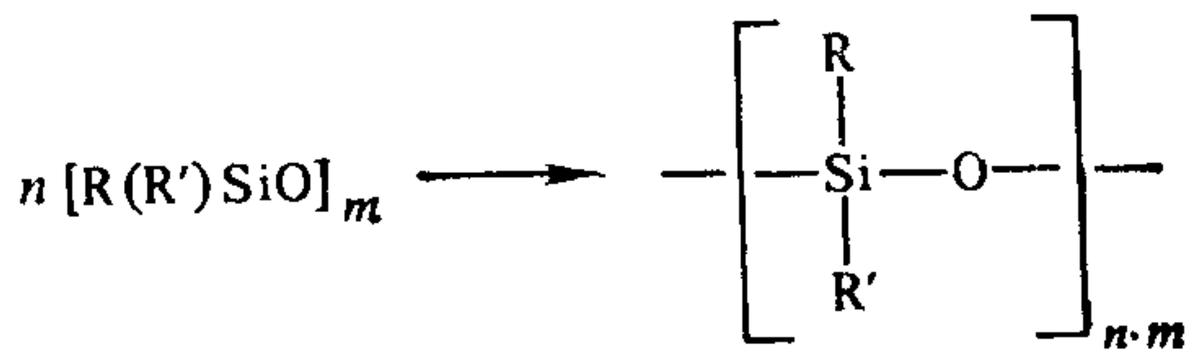
В заключение отметим, что реакционная способность лактамов по отношению к каждому из рассмотренных выше типов инициаторов различна. Так 5- и 6-членные лактамы, с трудом полимеризующиеся водой, более активны в условиях анионной полимери-

зации в присутствии ацилирующих агентов. Вообще анионная полимеризация является более быстрой и менее селективной, чем реакции в присутствии кислот или воды; последние требуют повышенных температур (250°), в то время как анионная полимеризация проходит при значительно более низких температурах.

Ионная полимеризация сложных циклических эфиров — лактонов  и лактидов  (чаще $R' = CH_2$ — гликолид) — протекает как по анионному, так и по катионному механизму. Реакционная способность указанных мономеров зависит от строения, размера цикла примерно так же, как и у лактамов, за одним исключением: 5-членный γ-бутиролактон не способен к полимеризации, а 6-членный δ-валеролактон полимеризуется. Катионная полимеризация лактонов возможна как с участием ионов оксония  , так и ионов карбония

Для анионной полимеризации также полагают возможным рост цепи на двух типах активных центров: на анионах типа  и на карбоксилатных анионах  . Преобладание того или иного инициирующего аниона обусловлено размером цикла, особенностями инициирующей системы и условиями процесса.

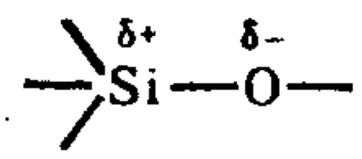
Полимеризация циклических силоксанов — основной метод синтеза линейных высокомолекулярных полидиорганосилоксанов, все более широко используемых в различных отраслях техники:



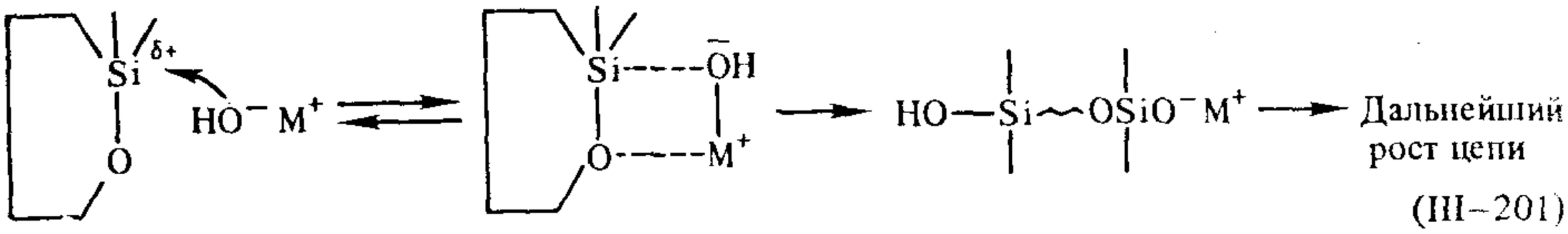
(III–200)

где R, R′ — одинаковые или различные органические радикалы: Me, Et, Ph, винил, $CF_3CH_2CH_2$, $m = 3—10$.

Наибольшее распространение получили циклические диметилсилоксановые мономеры $[(CH_3)_2SiO]_m$, обозначаемые далее D_m; октаметилциклотетрасилоксан D_4, а также соответствующие пента — (D_5), гекса — (D_6), гепта — (D_7) и октамер (D_8).

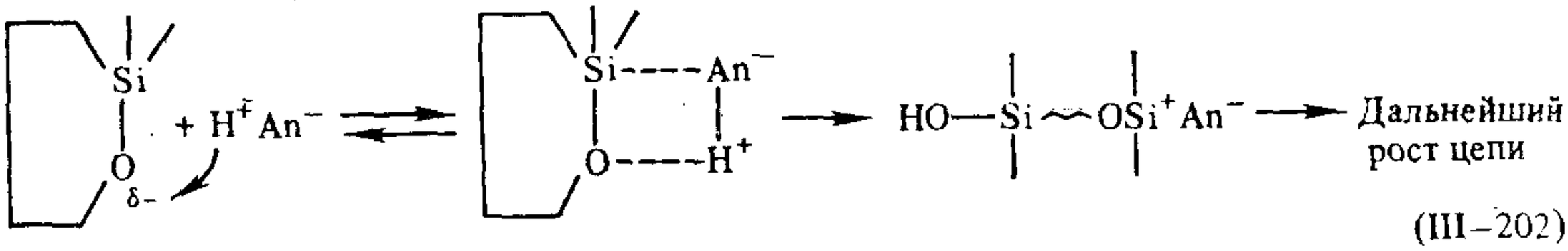
Наличие в исходных силоксановых циклах полярной связи  делает возможной ее атаку как нуклеофильными, так и электрофильными частицами. В качестве инициаторов ани-

онной полимеризации циклосилоксанов используют основания (KOH, NaOH, четвертичные аммониевые основания), моно- и дисиланоляты щелочных металлов и четвертичного аммония R_3SiOM, $MOSi(R)_2{\sim}OSi(R)_2OM$ (M — щелочной металл или R_4N). При взаимодействии с нуклеофилами образование активного центра проходит через стадию переходного состояния, в формировании которого определяющей является атака нуклеофильной частицей атома кремния:



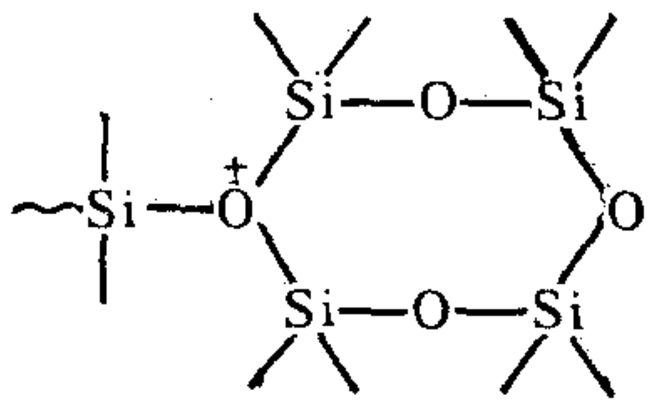
(III–201)

Катионное инициирование полимеризации циклосилоксанов осуществляют сильными протонными органическими или неорганическими кислотами [серной, борной, трифторуксусной, трифторметансульфонной и другими, а также кислотами Льюиса (BF_3)]. В случае кислотного катализа происходит электрофильная атака атома кислорода силоксанового цикла:



(III–202)

Если сомнений в существовании анионных активных центров $\sim\!\overset{|}{\underset{|}{Si}}O^-M^+$ нет, то участие в инициировании катионной полимеризации циклосилоксанов иона силикония $\sim\!\overset{|}{\underset{|}{Si}}{}^+An^-$ до настоящего времени является дискуссионным. Полагают, что при кислотном инициировании возможен рост цепи с участием циклического иона **оксония:**



Однако большинство исследователей считают, что рост цепи происходит на активных центрах типа $-\overset{\diagdown}{\underset{\diagup}{Si}}{}^+An^-$.

Основными особенностями ионной полимеризации циклосилоксанов являются: одновременное протекание конденсационных процессов с участием образующихся силанольных групп и специфика равновесия цикл⇄полимер.

При взаимодействии инициатора с циклом по схемам (III-201) и (III-202) на противоположном от активного центра конце цепи образуется группа, способная реагировать с аналогичной концевой группой другой цепи и по типу силанольной конденсации:

а образующаяся вода будет гидролизовать активные центры, например:

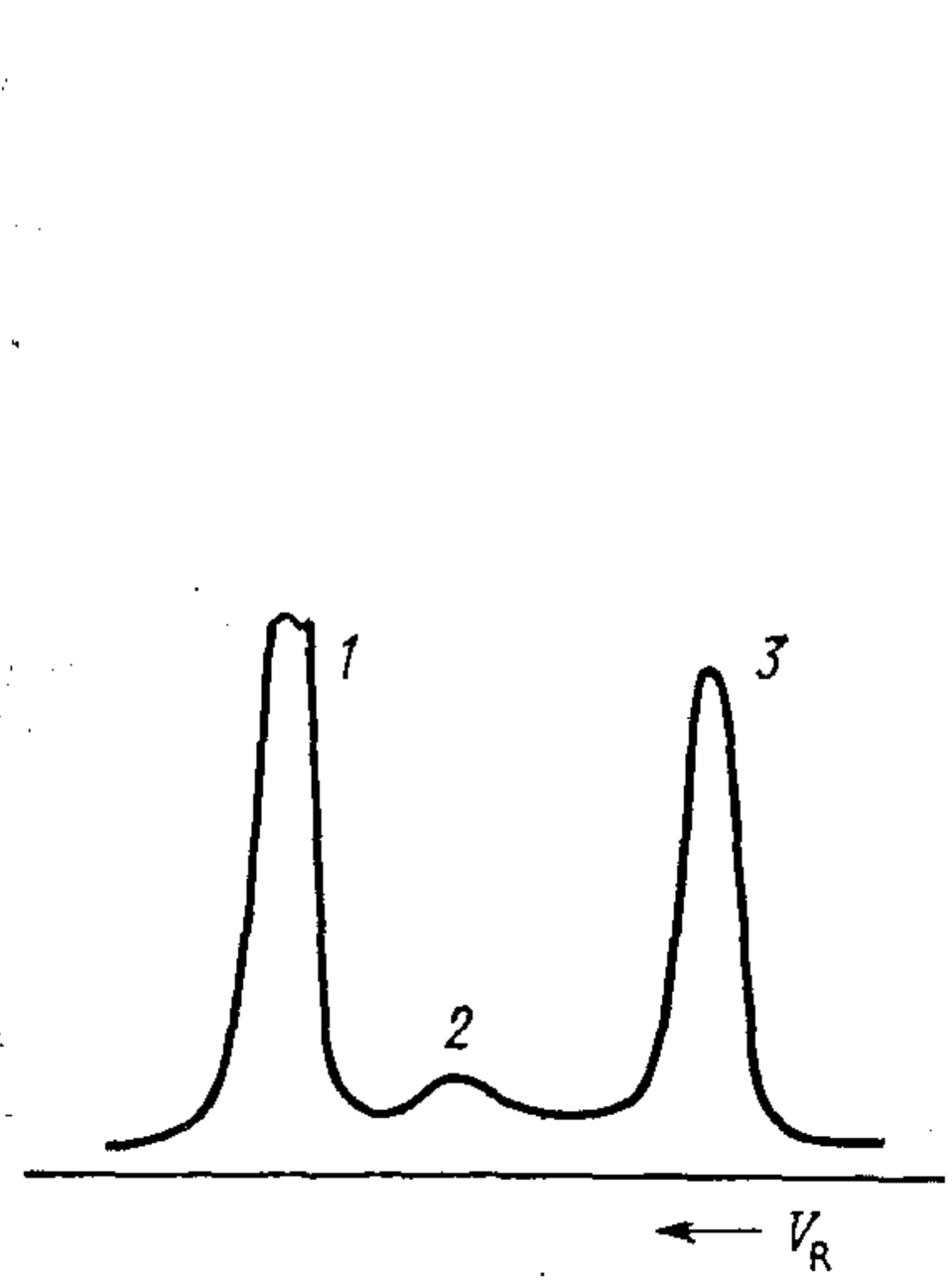


Рис. III-23. Кривые ГПХ продукта равновесной полимеризации циклодиметилсилоксанов:

1 — низшие циклы; *2* — макроциклы; *3* — линейный полидиметилсилоксан

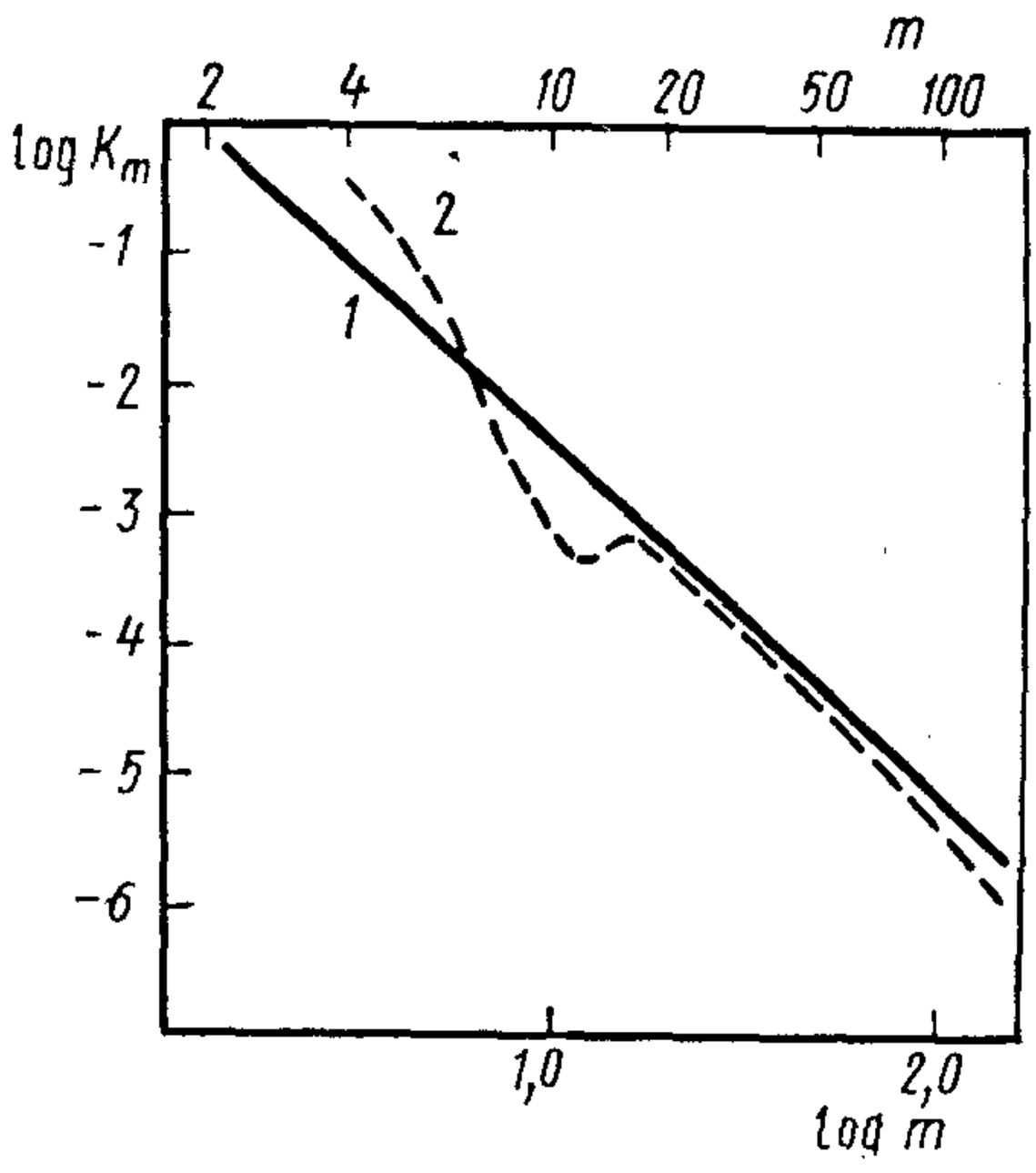


Рис. III-24. Зависимость $\log K_m$ циклического равновесия при полимеризации циклодиметилсилоксанов от $\log m$ (m — число силокси-звеньев в цикле):

1 — теоретическая кривая ($K_m = am^{-2,5}$); *2* — экспериментальная

Последняя реакция есть по-сути передача цепи на побочный агент, так как образующаяся серная кислота вновь участвует в инициировании.

Равновесие цикл-полимер специфично тем, что даже при полимеризации одного исходного цикла в образующейся равновесной смеси содержатся циклы разного размера. Так, из равновесной смеси, полученной в блоке на основе D_4 и щелочного катализатора, были выделены циклы $[(CH_3)_2SiO]_m$ с m до 25. Более того, в полимерной части продукта методом гель-проникающей

хроматографии были идентифицированы макроциклы с m до 400 (рис. III-23). Полная популяция макроциклов с $m=10—140$ для диметилсилоксановых систем, находящихся в равновесии при концентрации 200—250 г/л, составляет 8—10%, а в промышленных полидиметилсилоксановых каучуках — 2—3%. Содержание циклов малого размера ($m=4—10$) в равновесной смеси не зависит от температуры и для полимеризации D_4 в присутствии щелочных инициаторов в интервале температур 110—175° составляет 13—15%. Константа равновесия

$$M_y \overset{K_m}{\rightleftarrows} M_{y-m} + \text{цикло-}M_m \qquad \text{(III-203)}$$

пропорциональна $m^{-2,5}$. Это означает, что массовое распределение макроциклов должно быть убывающей функцией их размера. Как следует из рис. III-24, такая зависимость действительно соблюдается при $m>15$. В случае циклов с $m=5—15$ значения K_m отклоняются от указанной зависимости, что обусловлено различной напряженностью этих циклов, т. е. K_m определяется не только энтропийным фактором [как это следует из уравнения (III-203)]. Следовательно, силоксановые циклы становятся такими же ненапряженными, как и линейные цепи при степени полимеризации $m>15$ (т. е. при содержании в цикле 30 атомов и более).

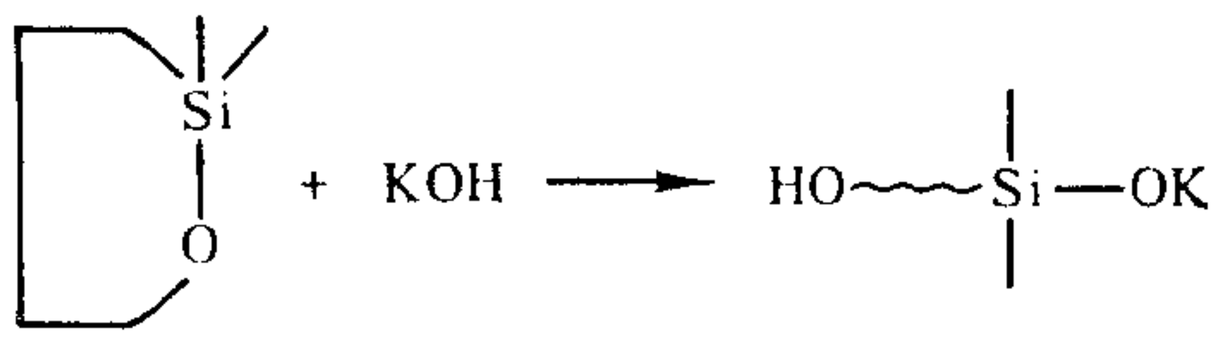
Среди циклов малого размера ($m=4—10$) в равновесной смеси полидиметилсилоксанов преобладают 8-членные (50—60% от общего числа малых циклов) и 10-членные ($\sim 30\%$).

Ниже для полимеризации D_4 в блоке в присутствии $(CH_3)_3SiOK$ ($Si:K=190$) приведены температура и продолжительность достижения системой равновесного состояния:

T, °C	77	100	120	171
Время достижения равновесия, ч	18	3	0,75	0,08

Напряженные 6-членные силоксаны полимеризуются через стадию максимального неравновесного выхода полимера, после достижения которого система за счет деполимеризации постепенно переходит в равновесное состояние. Так, при анионной полимеризации гексаметилциклотрисилоксана $[(CH_3)_2SiO]_3$ в присутствии $(CH_3)_4NOH$ до 60° реакция неравновесна и выход полидиметилоксана достигает 99%. Однако при повышении температуры до 110—120° выход полимера уменьшается до 85%, а в реакционной смеси появляется набор циклов $[(CH_3)_2SiO]_m$ с $m=4—10$ (и, вероятно, макроциклов).

Кинетика полимеризации органоциклосилоксанов наиболее подробно исследована на примере анионной полимеризации под действием щелочей, силанолятов щелочных металлов и четвертичного аммония. При инициировании твердой щелочью (например, КОН) последняя быстро растворяется в циклосилоксане с образованием силанолята:



который слабо ионизован:

(III–204)

Константа равновесия реакции (III-204)

$$K_p = \frac{[\equiv SiO^-]\,[K^+]}{[\equiv SiOK]}$$

но так как $[SiO^-] = [K^+]$, то

$$[\equiv SiO^-] = K_p^{0,5}\,[\equiv SiOK]^{0,5} \qquad \text{(III–205)}$$

Скорость расходования циклов под действием силанолята

$$-\frac{d[M]}{dt} = w = k\,[\equiv SiO^-]\,[M] \qquad \text{(III–206)}$$

или с учетом (III-205) $w = kK_p^{0,5}[\equiv SiOK]^{0,5}[M]$. Обозначив $kK_p^{0,5} = k_П$, получим

$$w = k_П[\equiv SiOK]^{0,5}[M]. \qquad \text{(III-207)}$$

Теоретически порядок реакции по мономеру первый, а по инициатору 0,5. В строго контролируемых условиях концентрация инициатора и образовавшихся из него активных центров меняться не должны, поэтому скорость расходования циклов можно представить в виде уравнения

$$w = k_{ЦП}[M], \qquad \text{(III-208)}$$

где $k_{ЦП} = k_П[\equiv SiOK]^{0,5}$ — константа циклической полимеризации.

Уравнение (III-208) справедливо для начальных скоростей процесса, когда его равновесным характером можно пренебречь. В общем же случае с учетом обратной реакции образования цик-

лов вследствие деполимеризации скорость расходования мономера можно представить уравнением

$$-\frac{d[Ц_m]}{dt} = w = k_{ЦП}[Ц_m] - k_{деп}[П], \qquad (III\text{-}209)$$

в котором концентрацию мономера заменили на концентрацию циклов с числом силокси-групп m — $[Ц_m]$, а концентрацию полимера в реакционной смеси обозначили [П].

Записав концентрацию циклов в равновесной смеси $[Ц_m]_р$ с учетом того, что при равновесии общая скорость процесса равна нулю, из (III-209) имеем

$$w = 0 = k_{ЦП}[Ц_m]_р - k_{деп}[П] \text{ или } k_{ЦП}[Ц_m]_р = k_{деп}[П].$$

Заменяя в уравнении (III-209) $k_{деп}[M]$ на $k_{ЦП}[Ц_m]_р$, получаем для любого момента времени до достижения равновесия

$$-\frac{d[Ц_m]}{dt} = k_{ЦП}[Ц_m] - k_{ЦП}[Ц_m]_р$$

или

$$-\frac{d[Ц_m]}{dt} = k_{ЦП}([Ц_m] - [Ц_m]_р). \qquad (III\text{-}210)$$

После интегрирования последнего выражения от $[Ц_m]_0$ до $[Ц_m]_t$ и от 0 до t

$$\int_{[Ц_m]_0}^{[Ц_m]_t} \frac{d[Ц_m]}{[Ц_m] - [Ц_m]_р} = k_{ЦП}\int_0^t dt$$

получим

$$\ln \frac{[Ц_m]_0 - [Ц_m]_р}{[Ц_m]_t - [Ц_m]_р} = k_{ЦП}t. \qquad (III\text{-}211)$$

Это уравнение аналогично (III-166) при условии $k_р[M^*] = k_{ЦП}$, что и было принято при записи уравнения (III-208).

В уравнении (III-211) удобнее заменить концентрации циклов на эквивалентные им концентрации силоксановых звеньев [D]: в исходной смеси циклов — $[D]_0$, в циклах, содержащихся в реакционной смеси в момент времени, — $[D]_t$ и в циклах при достижении равновесия — $[D]_р$. Так как $[D]_t = [D]_0 - [D]_{пол}$, после подстановки этого равенства в уравнение (III-211) и преобразований получим выражение для концентрации полимера в реакционной смеси в любой момент времени t:

$$[D]_{пол} = \frac{([D]_0 - [D]_р)/\exp(k_{ЦП}t - 1)}{\exp(k_{ЦП}t)}. \qquad (III\text{-}212)$$

Среднечисловую степень полимеризации полисилоксана в момент времени t можно вычислить по выражению $\bar{x}_n = \frac{[D]_0 - [D]_р}{[C]_0}$, введя в знаменатель, в случае необходимости, коэффициент эффективности инициирования α. Половинный порядок по инициато-

ру при полимеризации органоциклосилоксанов соблюдается редко. Например, при полимеризации в блоке гексаметилциклотрисилоксана D_3 или триметилтрифенилциклотрисилоксана $[CH_3(C_6H_5)SiO]_3$ под действием α,ω-*бис*-(тетраметиламмонийокси)диорганосилоксанолята $(CH_3)_4NOSi\sim$ порядок реакции по активным силоксанолятным группам является первым. При катионной полимеризации в блоке диметилсилоксановых циклов D_4—D_6 в присутствии CF_3SO_3H порядок реакции по инициатору равен 2,7.

Вариации порядков реакции по инициаторам обусловлены их сложным строением, способностью к внутри- и межмолекулярной ассоциациям, например, с образующимися концевыми силанольными группами. С изменением концентрации инициатора состав и строение ассоциатов может меняться, что будет влиять на порядок реакции. Установлено, что в холодном бензоле триметилсиланоляты лития находятся в гептамерной и октамерной формах, триметилсиланолят Na — декамер, а в серном эфире оба эти силанолята димерны.

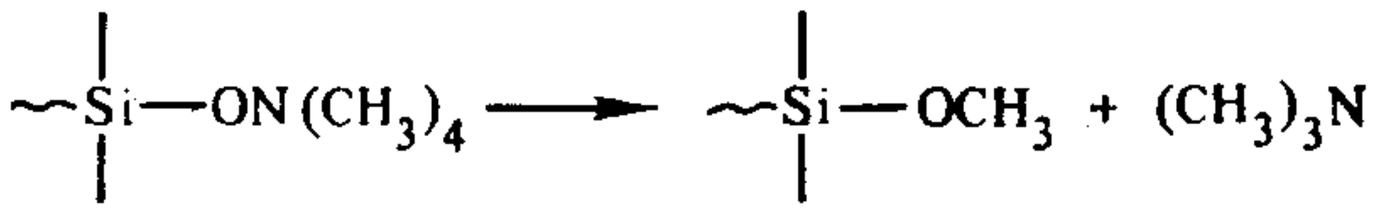
Существенно влияют на механизм и скорость полимеризации циклосилоксанов апротонные полярные растворители. Так, ускорение полимеризации D_4 в блоке наблюдается в присутствии нитрилов и амидов кислот, простых линейных и циклических эфиров, сульфонов, сульфоноксидов, фосфиноксидов, фосфинамидов, краун-эфиров и криптатов.

Повышение активности инициаторов в присутствии полярных добавок обусловлено как разрушением ассоциатов инициаторов и активных центров, так и сольватацией противоиона, повышающей активность растущего центра.

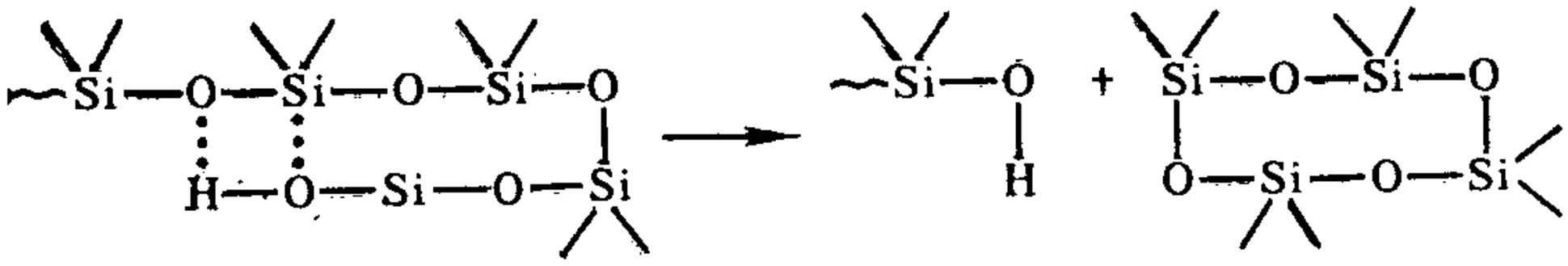
Так как процесс полимеризации по анионному и катионному механизмам протекает по типу «живущих» цепей, то для получения стабильных полимеров и исключения их деполимеризации требуется проводить дезактивацию активных центров. Ниже приведены потери массы полидиметилсилоксана (при 250° за 2 ч), синтезированного полимеризацией D_4 в присутствии 0,01% основания и не подвергнутого дезактивации:

Катализатор	RbOH	KOH	$(CH_3)_4NOH$
Потеря массы полимера, %	90	18	9

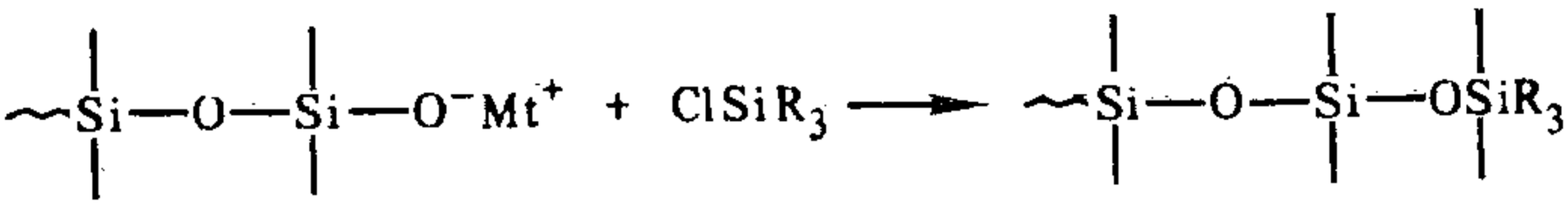
Более низкие потери массы полимера, синтезированного в присутствии четвертичного аммониевого инициатора, обусловлены разложением силоксанолятов четвертичного аммония по схеме:



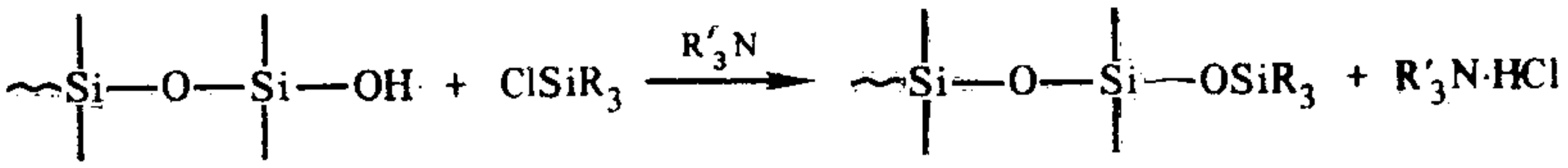
Однако замена ионных концевых групп, например, обработкой водой приводит к полимерам с концевыми силанольными группами, также способными к участию в реакции деполимеризации:



Поэтому наиболее распространенным способом стабилизации полидиорганосилоксанов по отношению к деполимеризации является дезактивация концевых активных центров обработкой триорганохлорсиланом (чаще триметилхлорсиланом):

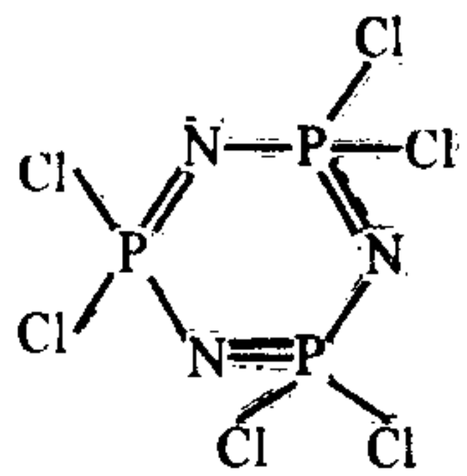


Для блокировки концевых силанольных групп триметилсилирование проводят в присутствии акцепторов HCl — третичных аминов:



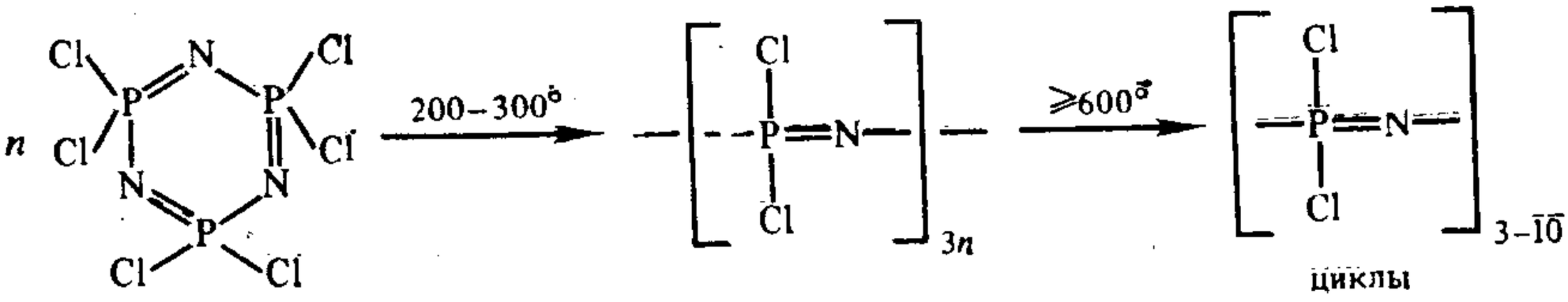
Максимальное удаление из продуктов полимеризации остатков инициатора — важная практическая задача; так, наличие даже его следов может существенно понижать термическую стабильность полисилоксанов, способствуя их деполимеризации.

Полимеризация циклофосфазенов возможна только для хлор- и бромзамещенных производных этого класса неорганических по природе циклов. Наиболее полно исследована полимеризация гексахлорциклотрифосфазена



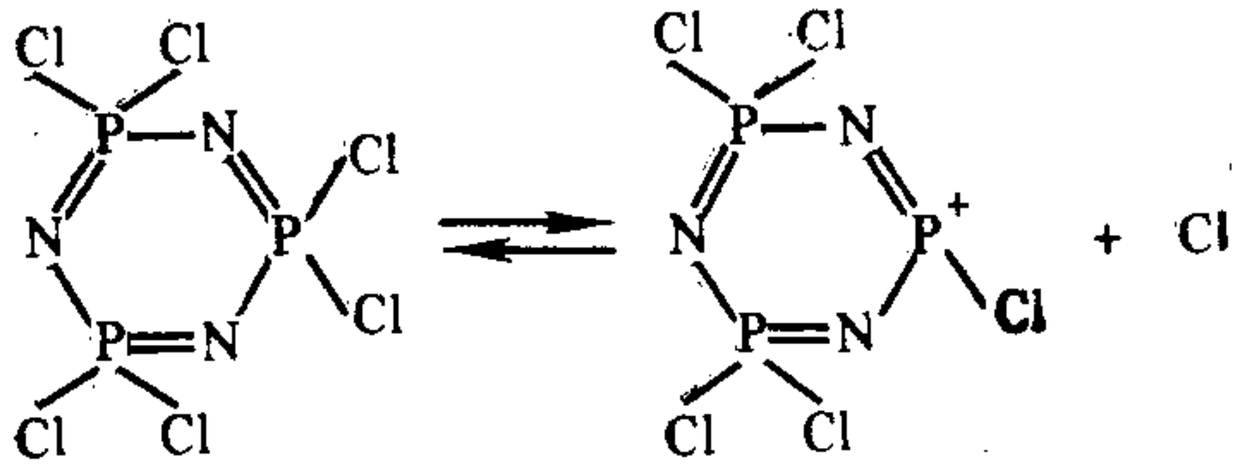
, а также его тетрамерного аналога $(PCl_2{=}N)_4$.

Гексахлорциклотрифосфазен полимеризуется в блоке в тщательно высушенных и запаянных в вакууме стеклянных ампулах, при этом процесс является обратимым:

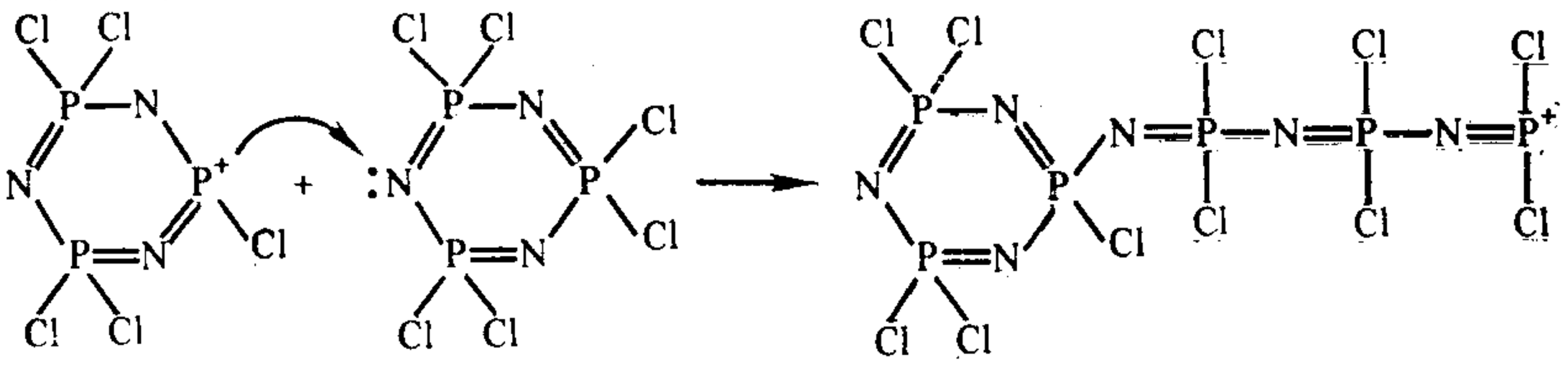


Смесь циклических хлорфосфазенов, образующаяся при температуре выше 600°, содержит гомологи $(PNCl_2)_x$ с преобладающим содержанием тримера ($x=3$).

Предложено много различных инициаторов и инициирующих систем для полимеризации хлорциклофосфазенов, однако большинство их оказалось не эффективным. Наиболее полная информация имеется лишь по их термической полимеризации. Установлено, что образование активных центров при термической полимеризации гексахлорциклотрифосфазена обусловлено гетеролитическим разрывом связи P—Cl

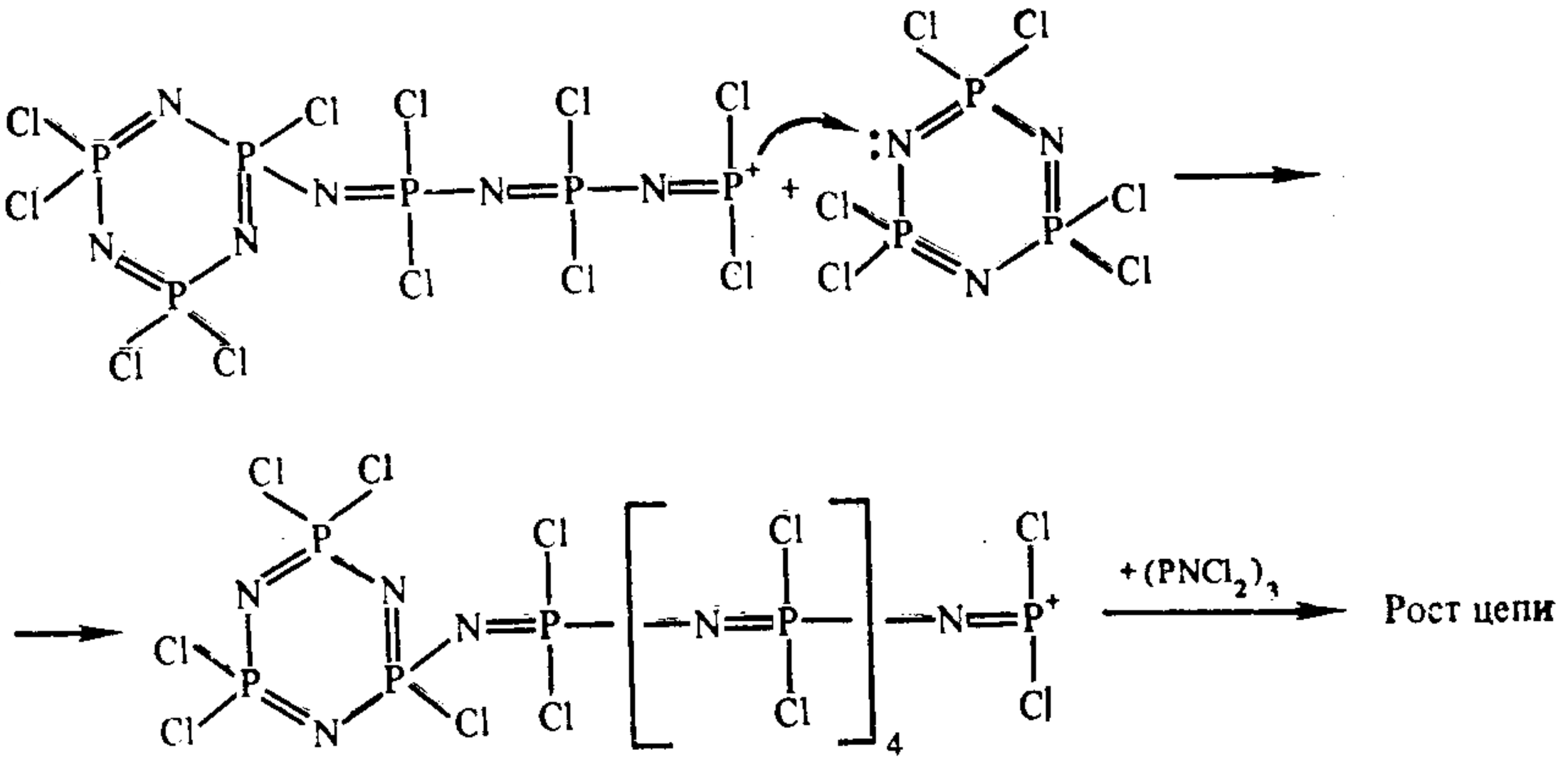


и образованием циклического катиона азофосфония, атакующего следующую молекулу мономера:



XX

Циклолинейный катион азофосфония и продолжает рост цепи:

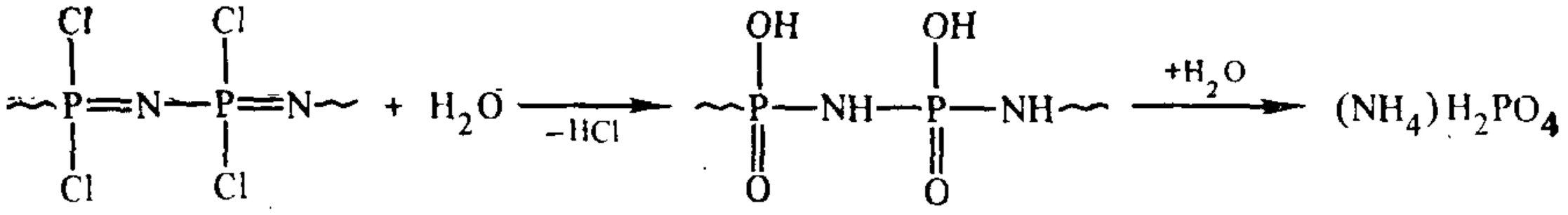


Специфическими особенностями термической полимеризации хлорциклофосфазенов являются образование уже на ранних стадиях реакции частично сшитого трехмерного полимера и значительных количеств циклов других размеров, особенно при затравочном введении их в полимеризующуюся систему.

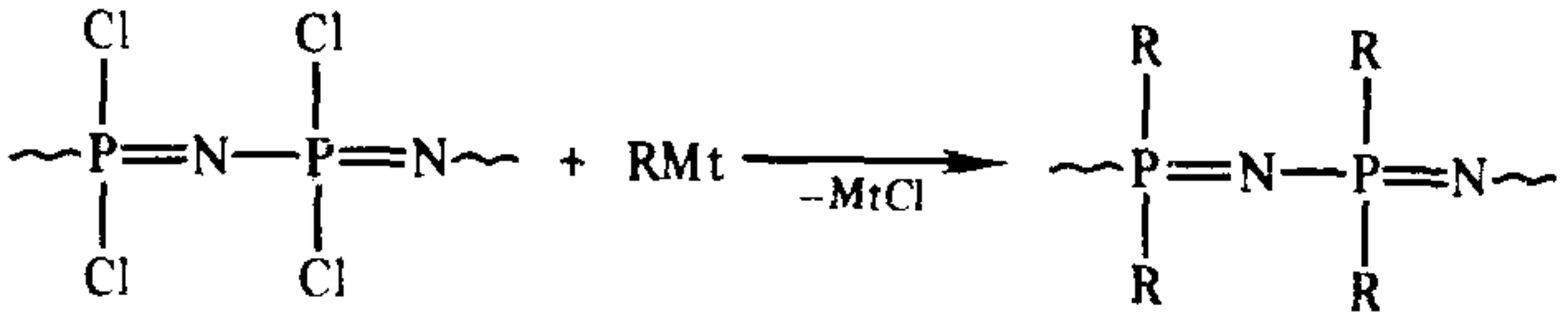
Причинами сшивания и образования трехмерного полидихлорфосфазена при полимеризации хлорциклофосфазенов являются примеси следов воды и других веществ, способствующих отщеплению боковых групп P—Cl и прививке по этому месту других цепей.

Кинетика полимеризации хлорциклофосфазена сложна и имеющиеся в литературе противоречивые данные не позволяют дать сколько-нибудь строго количественного описания этого процесса. Это обусловлено влиянием на него множества неконтролируемых факторов, таких, как материал стенок реакционного сосуда, наличие микропримесей влаги и кислорода, метода очистки и приготовления исходных мономеров и др.

Синтезируемый полидихлорфосфазен является гидролитически не устойчивым полимером и уже при хранении на воздухе постепенно разлагается:



Однако замещение атомов хлора на различные органические радикалы позволяет синтезировать негорючие или ограниченно горючие полимеры с рядом специфических свойств:



где Mt — щелочной металл; R — алкил, арил, органоокси-радикал.

Так, оказалось, что образующиеся полиорганофосфазены представляют интерес для биомедицинского использования в качестве инертных биодеградируемых имплантантов, носителей лекарственных веществ и инертных материалов, способных длительно работать в контакте с кровью.

Глава 8

ЦЕПНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

При полимеризации (радикальной или ионной) смеси двух или более мономеров образуются сополимеры, макромолекулы которых содержат соединенные в различной последовательности СПЗ на основе каждого из исходных мономеров, причем характер расположения звеньев в цепи зависит от природы инициирующего центра, реакционной способности и соотношения мономеров. В общем виде процесс сополимеризации можно представить схемой:

$$nM_1 + mM_2 \rightarrow \sim M_1M_2M_2M_1M_1M_1M_2M_1M_2M_2M_2M_2M_1 \sim$$

Номенклатура и типы сополимеров рассмотрены в гл. 2, § 4. Введение в состав цепи гомополимера звеньев второго мономера (сомономера) является эффективным методом воздействия на свойства образующегося полимера. Ярким примером широкого промышленного использования сополимеризации является получение сополимеров стирола с бутадиеном (каучуки типа СБС и СКС) и тройных сополимеров (терполимеров) стирола с бутадиеном и акрилонитрилом (АБС-пластики), мировое производство которых составляет миллионы тонн в год.

§ 1. Общие положения

Рассмотрение сополимеризации удобнее начать с образования сополимера на основе двух мономеров M_1 и M_2. Независимо от характера инициирования рост цепи можно представить следующим образом:

$$\sim M_1^* + M_1 \xrightarrow{k_{11}} \sim M_1M_1^*; \quad w_{11} = k_{11}[M_1^*]\,[M_1],$$

$$\sim M_1^* + M_2 \xrightarrow{k_{12}} \sim M_1M_2^*; \quad w_{12} = k_{12}[M_1]\,[M_2],$$

$$\sim M_2^* + M_1 \xrightarrow{k_{21}} \sim M_2M_1^*; \quad w_{21} = k_{21}[M_2^*]\,[M_1], \qquad \text{(III-213)}$$

$$\sim M_2^* + M_2 \xrightarrow{k_{22}} \sim M_2M_2^*; \quad w_{22} = k_{22}[M_2^*]\,[M_2],$$

где $\sim M_1^*$ — растущая цепь с активным центром (ионом или радикалом), образованным из мономера M_1; а $\sim M_2^*$ — активный центр на основе мономера M_2; k_{11} и k_{12} — константы скорости роста при взаимодействии активного центра M_1^* с мономерами M_1 и M_2 соответственно; k_{21} и k_{22} — то же для активного центра M_2^*.

Скорости расходования мономеров M_1 и M_2 в ходе сополимеризации определяются выражениями:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1^*]\,[M_1] + k_{21}[M_2^*]\,[M_1], \qquad \text{(III-214)}$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12}[M_1^*]\,[M_2] + k_{22}[M_2^*]\,[M_2]. \qquad \text{(III-215)}$$

Разделив уравнение (III-214) на (III-215), получим отношение скоростей вступления обоих полимеров в сополимер или выражение для состава сополимера:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}[M_1^*]\,[M_1] + k_{21}[M_2^*]\,[M_1]}{k_{12}[M_1^*]\,[M_2] + k_{22}[M_2^*]\,[M_2]}. \qquad \text{(III-216)}$$

Для исключения из уравнения (III-216) неизвестных абсолютных концентраций активных центров предполагают, что в стационарных условиях их концентрации постоянны (т. е. скорости расходования и регенерации M_1^* и M_2^* одинаковы):

$$k_{12}\left[M_1^*\right]\,[M_2] = k_{21}\left[M_2^*\right]\,[M_1]. \qquad \text{(III-217)}$$

Разделив в правой части уравнения (III-216) каждый член числителя и знаменателя на правую или левую часть уравнения (III-217) и использовав обозначения $r_1 = k_{11}/k_{12}$ и $r_2 = k_{22}/k_{21}$ (см. гл. 6, § 2), получим

$$\frac{d\,[M_1]}{d\,[M_2]} = \frac{1 + r_1\dfrac{[M_1]}{[M_2]}}{1 + r_2\dfrac{[M_2]}{[M_1]}}$$

или после преобразований

$$\frac{d\,[M_1]}{d\,[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]}\,\frac{r_1\,[M_1] + [M_2]}{r_2\,[M_2] + [M_1]}, \qquad \text{(III-218)}$$

где $d[M_1]$ и $d[M_2]$ — количества мономеров M_1 и M_2, израсходованные на образование сополимера. Следовательно, отношение $d[M_1]/d[M_2]$ отвечает содержанию в сополимере звеньев на основе мономеров M_1 и M_2; обычно содержание звеньев каждого из них в сополимере обозначают m_1 и m_2 и при небольших степенях превращения, когда изменением концентрации мономеров можно пренебречь, принимают

$$\frac{d\,[M_1]}{d\,[M_2]} = \frac{m_1}{m_2}.$$

Тогда уравнение (III-218) преобразуется к виду

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{[M_1]}{[M_2]}\,\frac{r_1\,[M_1] + [M_2]}{r_2\,[M_2] + [M_1]}. \qquad \text{(III-219)}$$

Выражения (III-218) или (III-219) называют уравнением сополимеризации или уравнением состава сополимера, который выражен через концентрации обоих мономеров в смеси $[M_1]$ и $[M_2]$ и r_1 и r_2 — константы относительной активности мономеров или константы сополимеризации. Чаще содержание мономеров M_1 и M_2 в исходной смеси и в сополимере выражают через молярные доли и обозначают, соответственно, f_1, f_2 и F_1, F_2, например $f_1 = [M_1]/([M_1] + [M_2])$, $F_2 = m_1/(m_1 + m_2)$.

Дифференциальное уравнение (III-218) справедливо при всех степенях превращения, пока в реакционной смеси присутствуют оба мономера. Интегрирование уравнения (III-218) приводит к следующему выражению:

$$r_2 = \frac{\lg \frac{[M_1^0]}{[M_2]} - \frac{1}{p} \lg \frac{1 - pF}{1 - pF_0}}{\lg \frac{[M_1^0]}{[M_1]} + \lg \frac{1 - pF}{1 - pF_0}}, \qquad \text{(III-220)}$$

в котором $p = \frac{1 - r_1}{1 - r_2}$, $F = \frac{[M_1]}{[M_2]}$, $F_0 = \frac{[M_1^0]}{[M_2^0]}$, где $[M_1^0]$ и $[M_2^0]$ — начальные концентрации мономеров; $[M_1]$ и $[M_2]$ — их концентрации в момент прекращения сополимеризации.

Определение констант сополимеризации. Для нахождения r_1 и r_2 можно использовать метод пересекающихся прямых. При малых степенях превращения мономеров в сополимер (до 10%), можно использовать уравнение (III-219), решив его относительно r_2:

$$r_2 = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left[\frac{m_1}{m_2} \left(1 + \frac{[M_1]}{[M_2]} r_1 \right) - 1 \right].$$

Подставляя в последнее выражение экспериментальные величины $[M_1]$, $[M_2]$, m_1 и m_2 и задаваясь произвольными значениями r_1, строят прямую в координатах r_2—r_1. Проводят не менее трех опытов при разных исходных соотношениях мономеров и для каждого строят прямую в указанной системе координат. Вследствие погрешностей в анализе эти прямые пересекаются не в одной

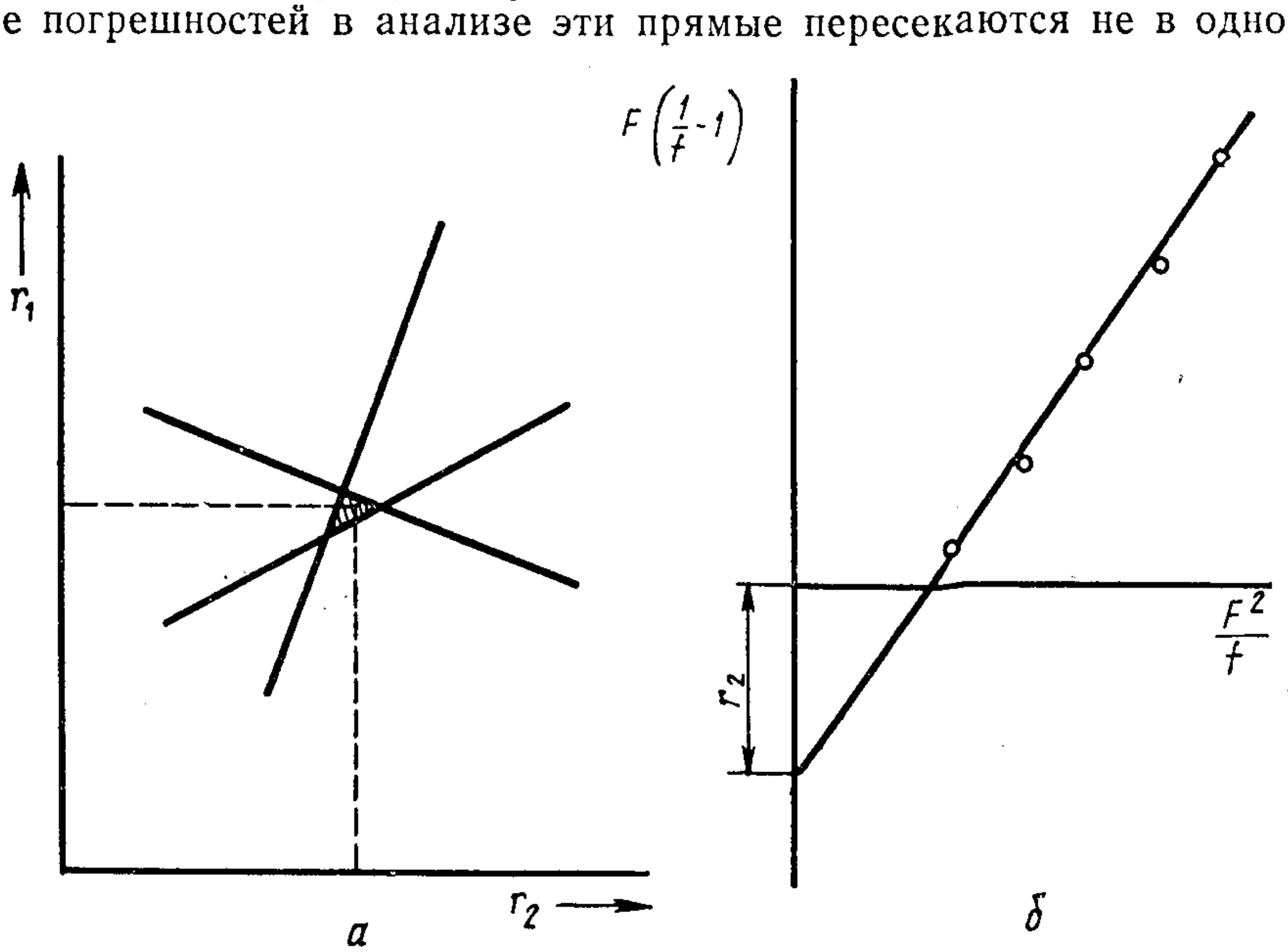


Рис. III-25. Определение r_1 и r_2 методом пересекающихся прямых (*а*) и методом Файнемана — Росса (*б*)

точке, а образуют при пересечении многоугольник, центр которого соответствует истинным значениям констант относительной активности r_1 и r_2 (рис. III-25, *а*).

При любых степенях превращения методом пересекающихся прямых r_1 и r_2 можно определить, используя уравнение (III-220). Зная начальные и текущие концентрации мономеров и задаваясь произвольными величинами p по (III-220), рассчитывают r_2; r_1 определяют из соотношения $p = (1 - r_1)/(1 - r_2)$.

Для определения констант относительной активности можно использовать уравнение Файнемана — Росса, графическое решение которого дает одну прямую линию. Если уравнение (III-219) записать в виде

$$\frac{m_1}{m_2} \cdot \frac{[M_2]}{[M_1]} = \frac{[M_2] + r_1 [M_1]}{[M_1] + r_2 [M_2]},$$

а затем числитель и знаменатель правой части разделить на $[M_1]$, то получим выражение

$$\frac{m_1}{m_2} \cdot \frac{[M_2]}{[M_1]} = \frac{\frac{[M_2]}{[M_1]} + r_1}{1 + r_2 \frac{[M_2]}{[M_1]}}.$$

Обозначив $m_1/m_2 = f$ и $[M_1]/[M_2] = F$, получим

$$\frac{f}{F} = \frac{\frac{1}{F} + r_1}{1 + r_2 \frac{1}{F}}$$

или

$$F\left(\frac{1}{f} - 1\right) = -r_2 + \frac{F^2}{f} r_1. \qquad \text{(III-221)}$$

Если результаты каждого опыта отложить на графике в координатах уравнения (III-221) (рис. III-25, *б*), то тангенс угла наклона полученной прямой равен r_1, а отсекаемый на оси ординат отрезок соответствует r_2 с обратным знаком.

Уравнения сополимеризации (III-218) и (III-219) применимы для радикальной и ионной полимеризации, хотя константы сополимеризации для каждой пары мономеров могут сильно различаться в зависимости от вида инициирования. Приведенные на рис. (III-26) кривые показывают, что если при катионной полимеризации сополимер стирола с метилметакрилатом обогащен стиролом, то при анионной — более активным в этих условиях метилметакрилатом, в то время как при радикальной сополимеризации составы сополимеров близки к составам исходных смесей этих мономеров.

Для всех типов инициирования константы сополимеризации (следовательно, и состав сополимера) не зависят от констант инициирования и обрыва, отсутствия или наличия ингибиторов и передатчиков цепи, а также от степени полимеризации (при достаточно больших ее значениях). В пределах одного вида инициирования (радикального, катионного или анионного) состав сополимера не зависит также от конкретного выбора инициатора; например, при радикальном инициировании сополимер двух мономеров при одном и том же исходном соотношении будет иметь одинаковый состав при инициировании термическим разложением

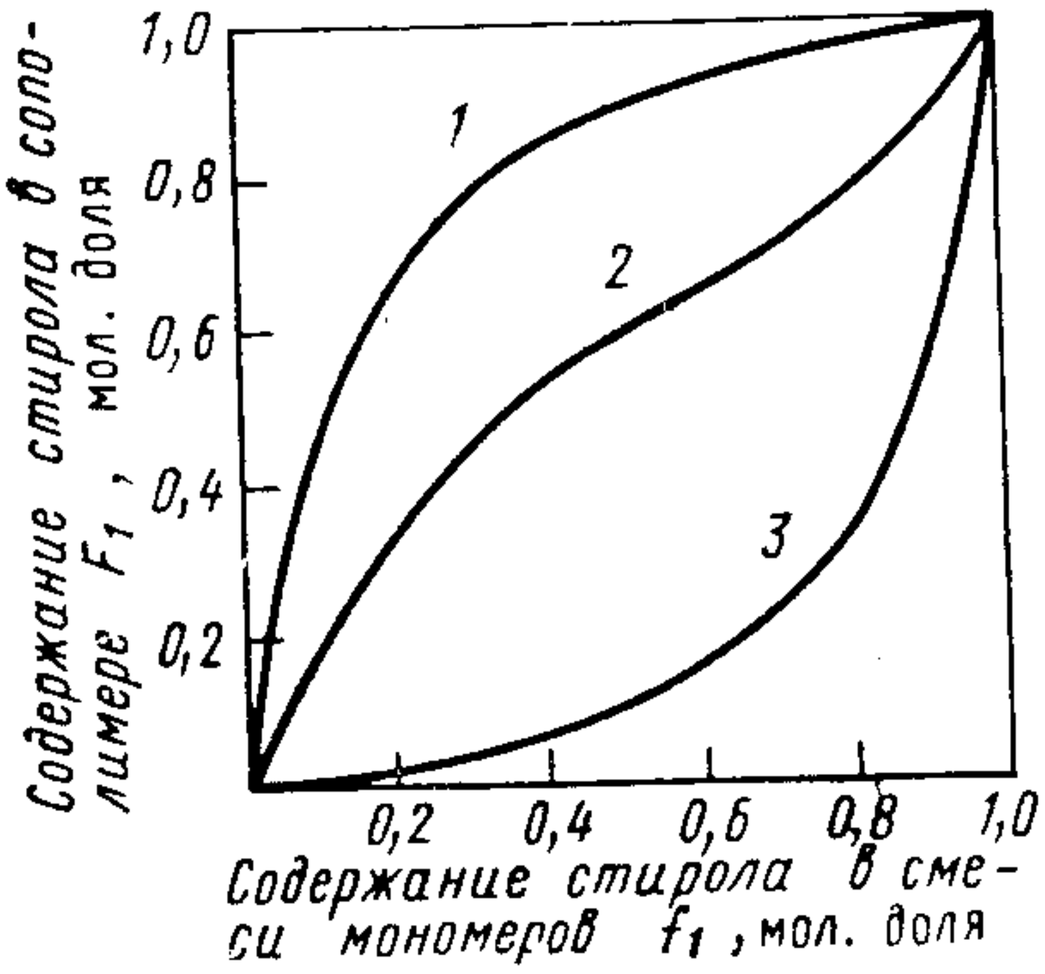


Рис. III-26. Зависимость состава сополимеров стирола (M_1) с метилметакрилатом (M_2) при катионной (*1*), радикальной (*2*) и анионной сополимеризации (*3*) под действием $SnCl_4$ (*1*), перекиси бензоила (*2*) и $NaNH_2$ (*3*)

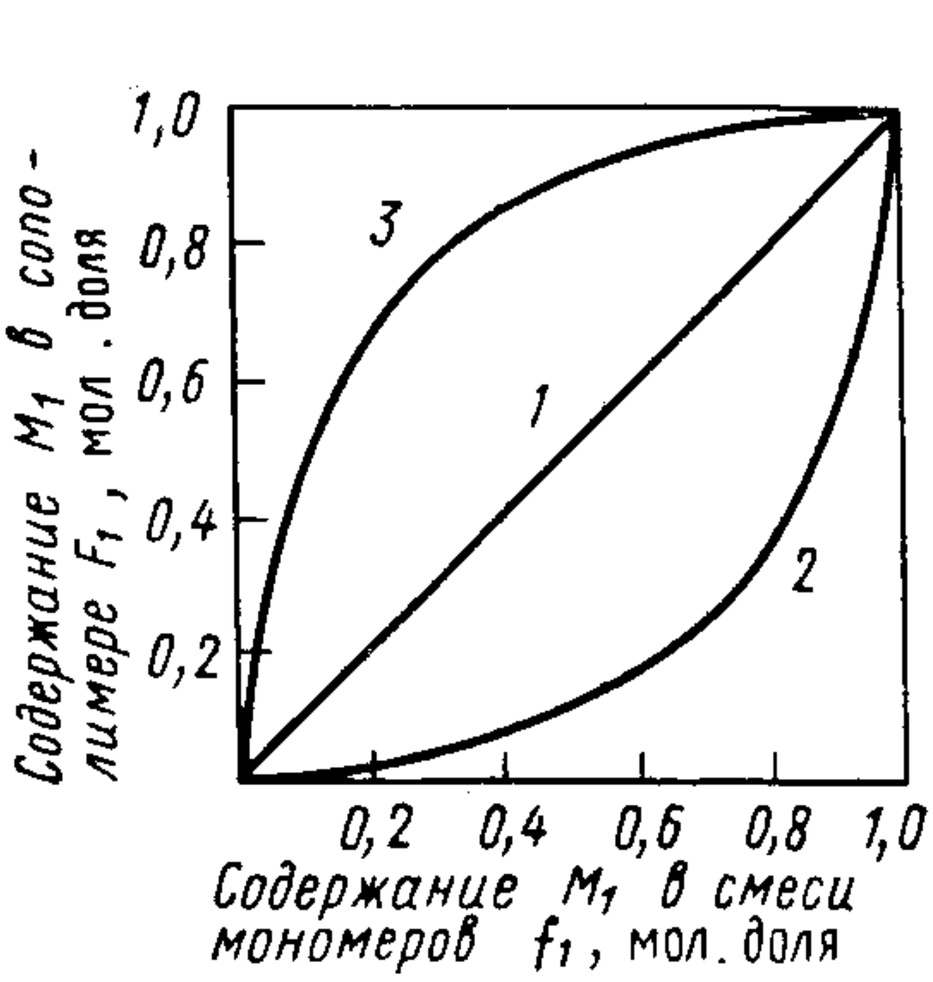


Рис. III-27. Зависимость «мгновенного» состава сополимера от состава исходной смеси мономеров при идеальной сополимеризации ($r_1r_2=1$):
1 — $r_1=1$; *2* — $r_1=0{,}1$; *3* — $r_1=10$

различных перекисей, фотолизом, радиолизом или с помощью окислительно-восстановительных систем. В зависимости от величин констант сополимеризации r_1 и r_2 различают три основных типа сополимеризации.

Идеальная сополимеризация возможна в случае одинаковой способности активных центров $\sim M_1^*$ и $\sim M_2^*$ присоединять оба мономера M_1 и M_2, что аналитически можно выразить $k_{22}/k_{21} = k_{12}/k_{11}$ или

$$r_2 = \frac{1}{r_1} \quad \text{и} \quad r_1 r_2 = 1. \tag{III-222}$$

Из комбинации уравнений (III-218) и (III-222) получено выражение для состава сополимера, образующегося при идеальной сополимеризации:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{r_1[M_1]}{[M_2]} \tag{III-223}$$

или при переходе к молярным долям мономеров в исходной смеси ($[M_1]$, $[M_2]$) и в сополимере:

$$m_1 = \frac{r_1 [M_1]}{r_1 [M_1] + [M_2]}. \qquad \text{(III-224)}$$

Идеальный тип полимеризации наиболее характерен для ионной (как катионной, так и анионной) полимеризации. Условие $r_1 r_2 = 1$ может достигаться при различных значениях констант r_1 и r_2. При $r_1 = r_2 = 1$ мономеры имеют одинаковую активность по отношению к обоим типам растущих цепей, поэтому состав образующегося сополимера точно соответствует составу исходной смеси мономеров (рис. III-27, прямая *1*), при этом распределение звеньев каждого из них носит статистический характер. Если константы сополимеризации различны ($r_1 > 1$, $r_2 < 1$ или наоборот), то один из мономеров обладает более высокой активностью по отношению к обоим концевым активным звеньям. Сополимер в этом случае содержит больше звеньев более активного мономера, расположенных также статистически.

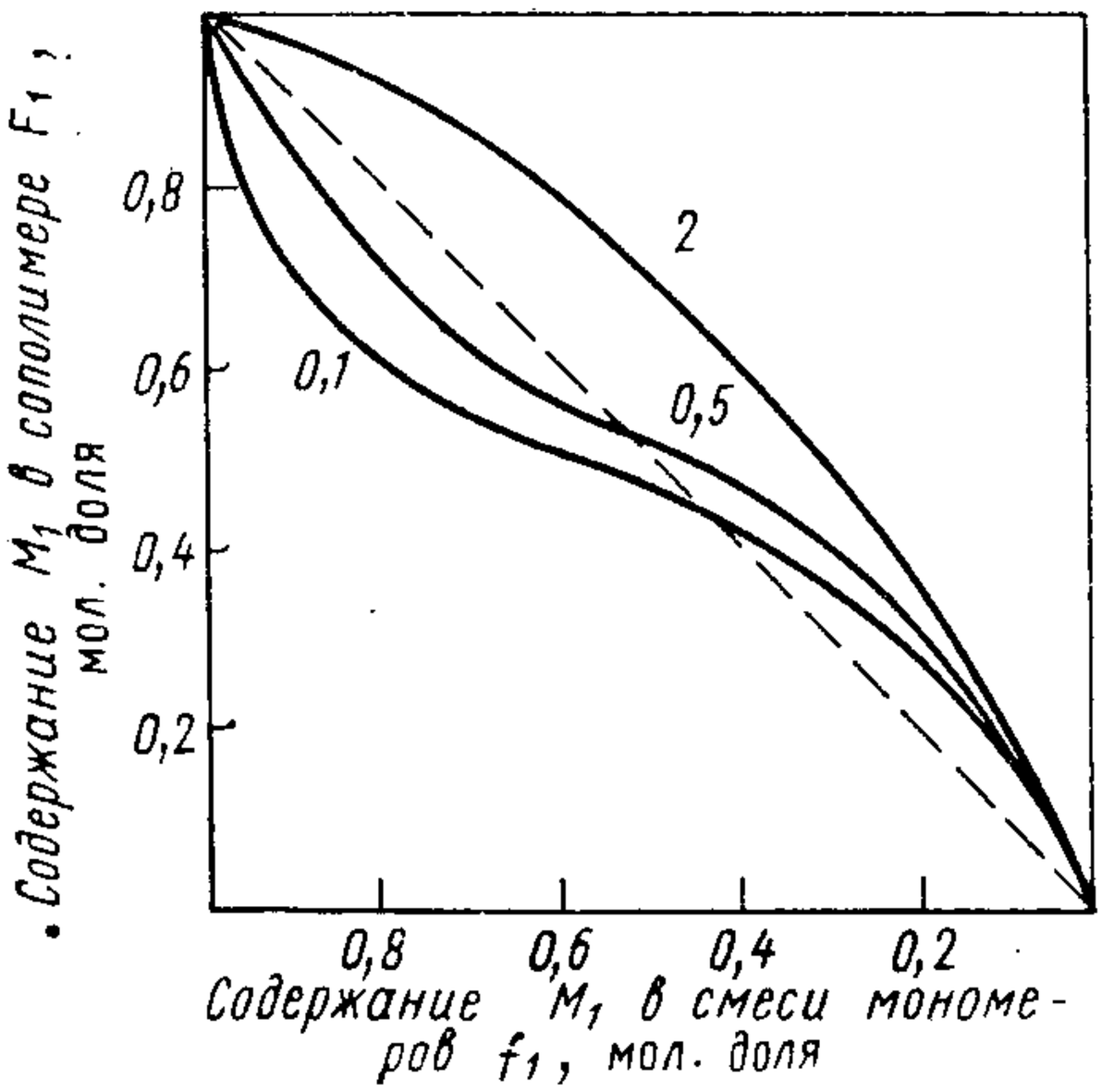


Рис. III-28. Завсимость «мгновенного» состава сополимера от состава исходной смеси мономеров для $r_2 = 0{,}5$ и указанных на кривых значениях r_1

На рис. III-27 даны также еще две кривые, соответствующие разным значениям r_1: при $r_1 > 1$ сополимер обогащен звеньями мономера M_1, а при $r_1 < 1$ — звеньями мономера M_2.

Чередующаяся сополимеризация, приводящая к образованию сополимеров, в цепях которых звенья мономеров строго чередуются, возможна при $r_1 = r_2 = 0$. При такой сополимеризации растущая частица каждого из двух типов присоединяет только молекулы другого мономера, т. е. $\sim M_1^*$ присоединяет только M_2, а $\sim M_2^*$ — только M_1. Уравнение состава для чередующейся сополимеризации имеет простой вид:

$$\frac{d [M_1]}{d [M_2]} = 1. \qquad \text{(III-225)}$$

На практике большинство сополимеризующихся систем занимает промежуточное положение между предельными случаями идеальной и чередующейся сополимеризации. При уменьшении

произведения r_1r_2 от 1 до 0 возрастает тенденция к чередованию звеньев, причем тем больше, чем меньше значения r_1 и r_2.

Если r_1 и r_2 меньше единицы, то кривые состава пересекают прямую, соответствующую $[M_1]=m_1$ (рис. III-28). В точках пересечения составы смеси мономеров и сополимеров одинаковы — такой вид сополимеризации называют *азеотропным*. Математически условие азеотропности можно получить комбинированием уравнений $(d[M_1]/d[M_2])=[M_1]/[M_2]$ и (III-218), из которых следует

$$\frac{[M_1]}{[M_2]}=\frac{r_2-1}{r_1-1}.$$

Когда $r_1\gg1$ и $r_2\ll1$, растущие частицы обеих типов преимущественно присоединяют мономер M_1 и появляется тенденция к последовательной гомополимеризации мономеров: вначале полимеризуется мономер M_1 как более активный, а после его исчерпания — M_2. В результате может быть получена смесь двух гомополимеров.

Блочная сополимеризация возможна при $r_1>1$ и $r_2>1$, когда образующиеся макромолекулы содержат более или менее длинные последовательности звеньев каждого мономера. Она встречается довольно редко — в некоторых вариантах сополимеризации по ионно-координационному механизму.

Предельный случай, когда $r_1\gg1$ и $r_2\gg1$, т. е. когда протекает одновременная и независимая гомополимеризация каждого из мономеров, встречается еще реже.

Изменение состава сополимера с конверсией. Различные формы уравнений (III-218) и (III-219) соответствуют «мгновенному» составу сополимера, образованному из смеси исходных мономеров при малых степенях превращения (менее 5%). Во всех случаях сополимеризации (кроме азеотропной) состав сополимера отличается от состава исходной смеси мономеров, так как один из мономеров реагирует быстрее и в большем количестве входит в состав сополимера. Поэтому с увеличением степени превращения в смеси мономеров накапливается менее реакционноспособный и содержание звеньев последнего во фракциях, образовавшихся на завершающих стадиях сополимеризации, будет значительно выше: возникает неоднородность по составу макромолекул, сформировавшихся на разных этапах процесса.

Для того чтобы определить «мгновенный» состав сополимера, т. е. его состав в данный момент времени, нужно пользоваться интегральной формой уравнения (III-218). Но наиболее часто для этого применяют методику Скейста, в основу которой положены следующие предпосылки.

Если бинарная система состоит из общего количества M молей обоих мономеров и образующийся сополимер содержит больше остатков мономера M_1, то после сополимеризации dM молей мономеров сополимер будет содержать F_1dM молей звеньев мономе-

ра M_1, а в исходной смеси количество молей этого мономера будет равно

$$(M - dM)\,(f_1 - df_1)$$

(как и выше, f_1 и F_1 — молярные доли M_1 в исходной смеси и в сополимере).

Из материального баланса по мономеру M_1 следует:

$$M_1 f_1 - (M - dM)\,(f_1 - df) = F_1 dM_1. \qquad \text{(III-226)}$$

После преобразований и исключения чрезвычайно малого по величине члена $df_1 dM$ уравнение (III-226) можно привести к следующей интегральной форме:

$$\int_{M_0}^{M} \frac{dM}{M} = \ln \frac{M}{M_0} = \int_{(f_1)_0}^{f_1} \frac{df_1}{F_2 - f_1}, \qquad \text{(III-227)}$$

в которой M_0 и $(f_1)_0$ — исходные значения M и f_1.

Уравнение (III-227) было трансформировано в более простую интегральную форму:

$$1 - \frac{M}{M_0} = 1 - \left[\frac{f_1}{(f_1)_0}\right]^{\alpha} \left[\frac{f_2}{(f_2)_0}\right]^{\beta} \left[\frac{(f_1)_0 - \delta}{f_1 - \delta}\right]^{\gamma}, \qquad \text{(III-228)}$$

которая связывает глубину превращения $1 - \frac{M}{M_0}$ с изменением состава мономерной смеси. В уравнении (III-228) индекс «0» относится к исходным количествам сомономеров, а другие символы имеют следующие значения:

$$\alpha = \frac{r_2}{1 - r_2};\ \beta = \frac{r_1}{1 - r_1};$$

$$\gamma = \frac{1 - r_1 r_2}{(1 - r_1)(1 - r_2)};$$

$$\delta = \frac{1 - r_2}{2 - r_1 - r_2}.$$

С использованием (III-228) и известных значений r_1 и r_2 можно рассчитать состав сополимера и смеси мономеров в ходе процесса. Вычисления лучше всего проводить с использованием ЭВМ.

Взаимосвязь между составом исходной смеси мономеров, составом сополимера и

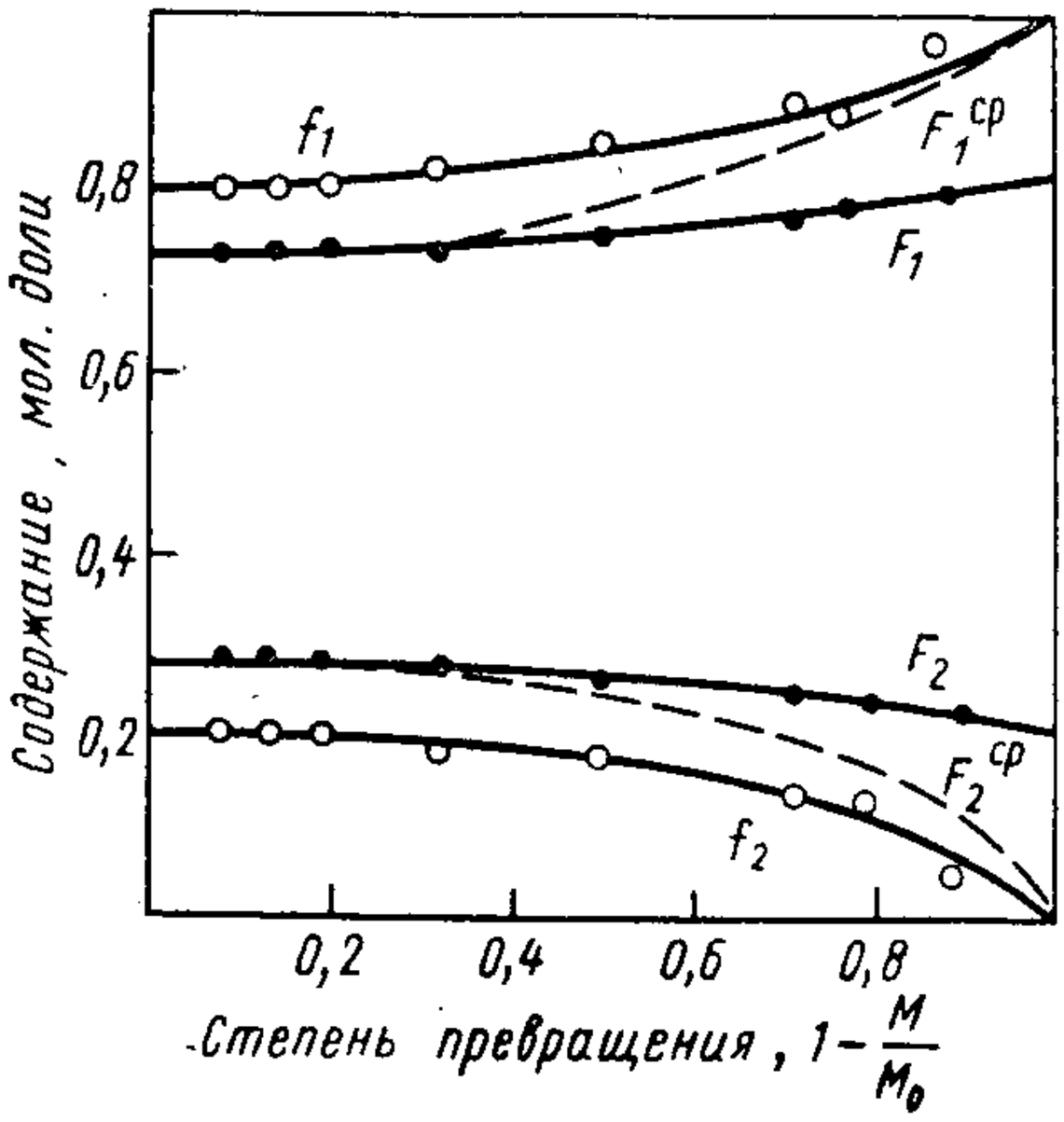


Рис. III-29. Зависимость от конверсии «мгновенного» состава смеси мономеров и сополимера для радикальной сополимеризации стирола (M_1) и метилметакрилата (M_2) при $(f_1)_0 = 0{,}80$ и $(f_2)_0 = 0{,}20$ ($r_1 = 0{,}53$, $r_2 = 0{,}56$). Пунктиром показано изменение с конверсией среднего состава сополимера

конверсией иллюстрирует рис. III-29. Как видно, уже при низких степенях превращения сополимер обогащен звеньями чуть более активного метилметакрилата. Однако с повышением степени превращения состав образовавшихся при этом фракций сополимера все более приближается к составу начальной смеси мономеров. Пунктиром на рис. III-29 показан средний состав всего сополимера, соответствующий определенной конверсии: как видно, сополимер среднего состава содержит стирола меньше, чем сополимер *«мгновенного»* состава.

Для практических целей необходимы сополимеры с возможно более узким распределением по составу. Это достигают двумя возможными приемами: прекращением процесса при достижении определенной конверсии или путем постепенного дозирования в реакционную смесь более активного мономера.

Терполимеризация (сополимеризация трех мономеров) также находит большое применение, например, при производстве тройных сополимеров акрилонитрила, бутадиена и стирола (АБС-пластики). Количественная обработка данных для тройной сополимеризации более сложна, так как включает рассмотрение девяти реакций роста и шести констант сополимеризации: r_{12}, r_{13}, r_{21}, r_{23}, r_{31} и r_{32}. Для определения состава терполимера после введения некоторых допущений (например, $w_{12}=w_{21}$, $w_{23}=w_{32}$ и $w_{31}=w_{13}$) было получено уравнение в виде

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{\frac{[M_1]}{r_{21}}\left\{[M_1] + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}}\right\}}{\frac{[M_2]}{r_{12}}\left\{\frac{[M_1]}{r_{21}} + [M_2] + \frac{[M_3]}{r_{23}}\right\}} \qquad \text{(III-229)}$$

и

$$\frac{d[M_1]}{d[M_3]} = \frac{\frac{[M_1]}{r_{31}}\left\{[M_1] + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}}\right\}}{\frac{[M_3]}{r_{13}}\left\{\frac{[M_1]}{r_{31}} + \frac{[M_2]}{r_{32}} + [M_3]\right\}}.$$

Аналогично могут быть получены выражения для сополимеризации четырех мономеров. Уравнения (III-229) используют для предсказания состава терполимера на основании констант сополимеризации в бинарных системах M_1/M_2, M_1/M_3 и M_2/M_3. Уравнения (III-229) или аналогичные выражения для четырехкомпонентной системы теряют смысл, если один из мономеров не способен к гомополимеризации.

§ 2. Радикальная сополимеризация

Кроме отмеченной выше независимости констант сополимеризации от особенностей стадий инициирования и обрыва на значения этих констант при радикальной сополимеризации не оказы-

Таблица III-22. Константы радикальной сополимеризации некоторых пар мономеров

Мономер M_1	Константы сополимеризации (r_1) мономера M_1 с мономерами							
	стиролом	винилхлоридом	метилметакрилатом	винилацетатом	акрилонитрилом	бутадиеном	малеиновым ангидридом	метакриловой кислотой
Стирол	—	17±3	0,52±0,026	55±10	0,40±0,05	0,58±0,15	0,04	0,15±0,10
Винилхлорид	0,02	—	0,10	1,68±0,08	0,04±0,03	0,035	0,296±0,07	0,201
Метилметакрилат	0,46±0,026	10	—	20±3	1,224±0,100	0,25±0,03	6,7±0,2	
Винилацетат	0,01±0,01	0,23±0,02	0,015±0,015	—	0,05	—	0,055±0,015	0,01
Акрилонитрил	0,04±0,04	2,7±0,7	0,150±0,080	4,2	—	0,02	—	—
Малеиновый ангидрид	0,015	0,008	0,02	0,003	—	—	—	—
Бутадиен	1,35±0,12	8,8	0,75±0,05	—	0,3	—	—	0,201
Метакриловая кислота	0,7±0,05	—	—	20	1,15 *	0,526	—	—

* Для сополимеризации с акриловой кислотой.

вает влияния и характер реакционной среды, в частности ее полярность. В случае эмульсионной или суспензионной сополимеризации иногда наблюдаются отличия в составах сополимеров от таковых для растворного или блочного процессов, что обусловлено различной растворимостью сомономеров в воде или различной адсорбцией их образующимся сополимером.

Влияние температуры на константы сополимеризации невелико, так как относительно малы энергии активации реакций роста и малы различия между этими энергиями для элементарных процессов роста цепи.

Таблица III-23. Относительная активность мономеров к различным полимерным радикалам

Мономер	Относительная активность мономера ($1/r$) по отношению к полимерным радикалам на основе			
	стирола	винил-ацетата	винил-хлорида	метил-метакрилата
Бутадиен	1,7	—	29	4
Стирол	—	100	50	2,20
Метилметакрилат	1,9	67	10	—
Акрилонитрил	2,5	20	25	0,82
Винилхлорид	0,06	4,4	—	0,10
Винилацетат	0,02	—	0,59	0,05

Повышение давления при радикальной сополимеризации способствует уменьшению селективности процесса и сдвигает его в сторону идеальной сополимеризации ($r_1 r_2 \to 0$).

Константы сополимеризации для некоторых пар мономеров приведены в табл. III-22. Активность мономера по отношению к радикалу зависит как от активности самого мономера, так и от активности образующегося из него радикала. Относительную активность мономеров по отношению к различным радикалам чаще всего характеризуют величиной, обратной константе сополимеризации ($1/r$) (табл. III-23).

Сравнивая значения в вертикальных рядах табл. III-23, можно оценить активность различных мономеров по отношению к данному макрорадикалу. Например, активность к поливинилацетатному радикалу (или макрорадикалу, оканчивающемуся звеном винилацетата) уменьшается в ряду мономеров стирол ($1/r = 100$) > метилметакрилат ($1/r = 67$) > акрилонитрил ($1/r = 20$) > винилхлорид ($1/r = 4{,}4$). Ряд активности полимерных радикалов можно получить, умножив $1/r$ (табл. III-23) на константу скорости роста цепи при гомополимеризации данного мономера ($k_{11} = k_p$, табл. III-6), при этом получают величины k_{12} для различных комбинаций радикал —

мономер (табл. III-24). характеризующие активность радикала мономера M_1 (макрорадикала, оканчивающегося звеном M_1) к мономеру M_2. Сопоставление цифр в вертикальных рядах табл. III-24 позволяет оценить ряд активности радикалов по отношению к данному мономеру.

Анализ данных табл. III-23 и III-24 позволяет выделить три основных фактора, влияющих на скорость взаимодействия полимерный радикал — мономер: сопряжение в мономере или в радикале на его основе (резонансный эффект); стерические затруднения; полярность (полярный эффект).

Таблица III-24. Константы скорости реакции (k_{12}) полимерных радикалов с различными мономерами M_2 при 60°

Полимерный радикал на основе	Константы скорости реакции полимерного радикала [k_{12}, л/(моль · с)] с мономерами:					
	бутадиеном	стиролом	метилметакрилатом	акрилонитрилом	винилхлоридом	винилацетатом
Бутадиена	0,10	0,04	0,13	0,33	0,01	—
Стирола	0,246	0,145	0,276	0,435	0,008	0,003
Метилметакрилата	2,82	1,55	0,70	0,58	0,07	0,035
Акрилонитрила	98	49	13	1,96	0,72	0,23
Винилхлорида	357	615	123	178	12,7	7,76
Винилацетата	—	230	154	56	10,1	2,3

Влияние сопряжения. Заместители, как правило, увеличивают активность мономера по отношению к радикалу. По воздействию на активность мономера заместители можно расположить в ряд

$$-C_6H_5,\ CH_2{=}CH- > -CN;\ -COR > -COOH,\ -COOR > -Cl > OCOR,\ -R > -OR,\ H.$$

Этот ряд соответствует повышению резонансной стабилизации радикала, образующегося из данного мономера, при сопряжении с данным заместителем.

Эффективность различных заместителей в повышении активности мономера изменяется приблизительно в 50—200 раз в зависимости от активности радикала: чем менее активен атакующий радикал, тем больше разница в активности различных мономеров.

Следовательно, порядок расположения заместителей по увеличению активности радикалов является обратным приведенному порядку для активности мономеров (см. также гл. 6, § 2): заместитель, повышающий активность мономера, одновременно стабилизирует образовавшийся из этого мономера радикал и понижает его активность. Так, радикал винилацетата примерно в 100—

1000 раз более активен, чем радикал стирола по отношению к данному мономеру (соответствующие горизонтальные ряды в табл. III-24). В то же время стирол как мономер только в 50—100 раз активнее винилацетата по отношению к данному радикалу (см. табл. III-23, горизонтальные ряды для стирола и винилацетата).

Эти два противоположных эффекта почти компенсируют друг друга, так как константа скорости гомополимеризации винилацетата только в 21 раз больше, чем k_p стирола (см. табл. III-5).

Следовательно, сополимеризация будет лучше протекать между мономерами, не имеющими стабилизирующих заместителей, или между мономерами, у которых такие заместители есть. Сополимеризация мономера со стабилизирующим заместителем (стирол) и мономера, не имеющего такового (винилацетат), приводит к тому, что реакция малоактивного радикала (стирольного) с малоактивным мономером (винилацетатом) будет протекать с невысокой скоростью (малое значение k_{12} для винилацетата в табл. III-24).

Стерические затруднения легко прослеживаются при сополимеризации ди-, три- и тетразамещенных этиленов, что иллюстрируют приведенные ниже константы k_{12} для реакции при 60° хлорзамещенных этиленов (M_2) с радикалами винилацетата и стирола:

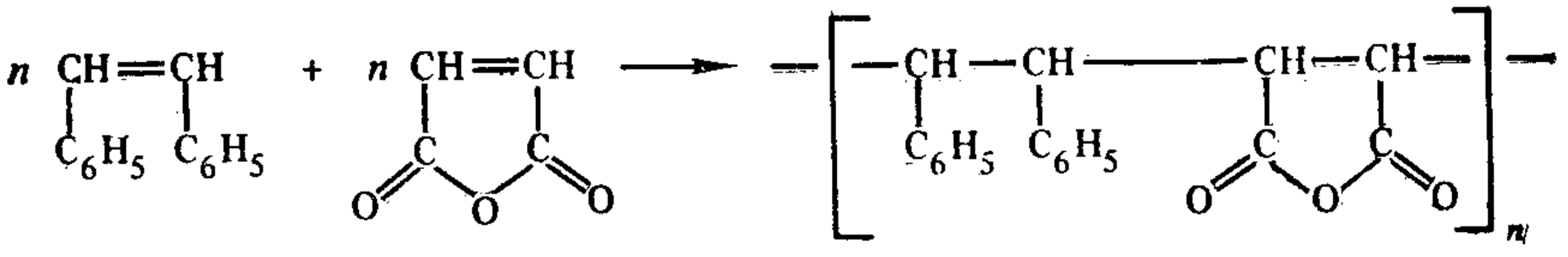
M_2	Винилхлорид	Винилиденхлорид	*Транс*-1,2-Дихлорэтилен	Трихлорэтилен	Тетрахлорэтилен
k_{12} при реакции с радикалами:					
винилацетата	10100	23 000	2300	3450	460
стирола	8,7	78	3,9	8,6	0,7

Известно, что 1,2-замещенные этилена не способны к радикальной гомополимеризации (см. табл. III-1) вследствие стерических затруднений, вызванных наличием β-заместителей у атакующего радикала и мономера. Однако сополимеризация возможна в связи с отсутствием β-заместителей у атакующих радикалов (радикалов стирола или винилацетата в выше приведенном примере). Если оба заместителя находятся у одного атома (винилиденхлорид), то активность мономера становится выше, чем моноза-мещенного мономера, из-за сопряжения сразу с двумя заместителями. Тетрахлорэтилен оказывается менее активным, чем трихлорэтилен, что аналогично различию в активностях винилхлорида и 1,2-дихлорэтилена.

Исключением из этой закономерности для полизамещенных этиленов являются фторпроизводные: вследствие малых размеров атома фтора тетрафторэтилен и трифторхлорэтилен имеют более высокую активность, чем винилифторид и винилиденфторид.

Полярный эффект при сополимеризации проявляется в специфическом взаимодействии радикала и мономера, обусловленном донорно-акцепторными свойствами реагентов. В некоторых парах мономеров наблюдается повышенная активность, что проявляется обычно в чередовании звеньев сомономеров в цепи ($r_1 r_2 \to 0$). Например, акрилонитрил вступает в идеальную сополимеризацию с метилвинилкетоном ($r_1 r_2 = 1{,}1$) и образует регулярно чередующиеся сополимеры с бутадиеном ($r_1 r_2 = 0{,}006$, табл. III-22). Найдено, что тенденция к чередованию в сополимеризации возрастает при увеличении полярности сомономеров, оцениваемой в схеме Алфрея — Прайса по величине параметра e (см. табл. III-4, гл. 6, § 2).

Наиболее ярким проявлением влияния полярности является легкая сополимеризация мономеров, которые мало или совсем не способны к гомополимеризации. Так, сополимеризация малеинового ангидрида (электроноакцептор) и стильбена (электронодонор) протекает, несмотря на то, что оба мономера практически не подвергаются радикальной гомополимеризации:



Увеличение активности в случае радикальной сополимеризации таких мономеров объясняют тем, что взаимодействие электроноакцепторного радикала с электронодонорным мономером (или наоборот) приводит к уменьшению энергии активации реакции радикал — мономер. Высказано также предположение, что образование строго чередующихся сополимеров при сополимеризации мономеров с резко различающейся полярностью обусловлено тем, что в полимеризации принимает участие комплекс на основе равномолярных количеств исходных мономеров.

Схема Q—e. Для оценки реакционной способности мономеров при сополимеризации и предсказания их относительной активности используют схему Q—e Алфея и Прайса (гл. 6, § 2), несмотря на ограниченность, связанную с принятыми при ее разработке допущениями (в частности, равенство величины e для мономера и его радикала). В настоящее время ее рассматривают как эмпирический метод установления полуколичественных соотношений для активности мономеров. Активность мономеров связана с параметром Q, который описывает резонансный эффект (и в некоторой степени — стерический), а также с параметром e, который характеризует полярный эффект. С точки зрения значений Q и e мономеров приведенные в табл. III-23 и III-24 данные можно интерпретировать следующим образом.

Для активных радикалов (все, кроме стирола и бутадиена) слабое влияние полярности практически не имеет значения и активность мономеров зависит, в основном, от резонансных факторов, а величины k_{12} возрастают с увеличением параметра Q мономеров. Малоактивные радикалы стирола и бутадиена чувствительны даже к слабым полярным влияниям. Эти два радикала, имеющие отрицательные значения параметра e (см. табл. III-4), обладают повышенной активностью к таким мономерам, как акрилонитрил и метилметакрилат, имеющим относительно высокие положительные значения e. Однако влияние резонансного эффекта оказывается более весомым, чем влияние полярности. Поэтому мономеры по их активности относительно радикалов стирола и бутадиена можно условно разделить на две группы: высокоактивные — мономеры с большими значениями Q и малоактивные мономеры с малыми значениями Q.

Скорость радикальной сополимеризации. В отличие от состава сополимера общая скорость сополимеризации зависит как от стадий инициирования и обрыва цепи, так и от скорости стадии роста. Если реакции обрыва цепи определяются только химическими факторами (реакционная способность и концентрация радикалов), то в сополимеризации необходимо учитывать три реакции обрыва цепи:

$$\left.\begin{array}{ll} \mathrm{M}_1^{\cdot} + \mathrm{M}_1^{\cdot} & \xrightarrow{k_{o(11)}} \\ \mathrm{M}_2^{\cdot} + \mathrm{M}_2^{\cdot} & \xrightarrow{k_{o(22)}} \\ \mathrm{M}_1^{\cdot} + \mathrm{M}_2^{\cdot} & \xrightarrow{k_{o(12)}} \end{array}\right\} \text{Обрыв цепи} \qquad \text{(III–230)}$$

Общая скорость сополимеризации определяется суммой скоростей четырех элементарных реакций в схеме (III-213):

$$w_p = \frac{\mathrm{d}[\mathrm{M}_1] + \mathrm{d}[\mathrm{M}_2]}{\mathrm{d}t} = k_{11}\left[\mathrm{M}_1^{\cdot}\right][\mathrm{M}_1] + k_{12}\left[\mathrm{M}_1^{\cdot}\right][\mathrm{M}_2] + k_{22}\left[\mathrm{M}_2^{\cdot}\right][\mathrm{M}_2] + k_{21}\left[\mathrm{M}_2^{\cdot}\right][\mathrm{M}_1]. \qquad \text{(III-231)}$$

Уравнение (III-231) получено с учетом стационарности по концентрации радикалов каждого типа [см. уравнение (III-217)] и стационарности по общей концентрации радикалов:

$$w_и = w_o = k_{o(11)}\left[\mathrm{M}_1^{\cdot}\right]^2 + k_{o(22)}\left[\mathrm{M}_2^{\cdot}\right]^2 + k_{o(12)}\left]\mathrm{M}_1^{\cdot}\right]\left[\mathrm{M}_2^{\cdot}\right]. \qquad \text{(III-232)}$$

Выразив из (III-217) и (III-232) концентрации радикалов и используя определения r_1 и r_2, получим для скорости сополимеризации

$$w_p = \frac{(r_1 [M_1]^2 + 2 [M_1]\ [M_2] + r_2 [M_2]^2) w_и^{0,5}}{\{r_1^2 \delta_1^2 [M_1]^2 + 2\varphi r_1 r_2 \delta_1 \delta_2 [M_1]\ [M_2] + r_2^2 \delta_2^2 [M_2]^{2^2}\}^{0,5}}, \quad \text{(III-233)}$$

где $\delta_1 = \left(\frac{k_{o(11)}}{k_{11}^2}\right)^{0,5}$; $\delta_2 = \left(\frac{k_{o(22)}}{k_{22}^2}\right)^{0,5}$; $\varphi = \frac{1}{2} \frac{k_{o(12)}}{(k_{o(11)} + k_{o(22)})^{0,5}}$.

Параметр φ равен половине отношения константы скорости перекрестного обрыва (взаимодействия различных радикалов) к среднему геометрическому значению констант скоростей обрыва при взаимодействии одинаковых радикалов. Множитель $^1/_2$ в формуле для φ присутствует потому, что перекрестный обрыв статистически в два раза выгоднее, чем обрыв взаимодействием двух одинаковых радикалов.

Обычно δ_1 и δ_2 находят из данных по гомополимеризации, r_1 r_2 — при исследовании сополимеризации. Зная общую скорость сополимеризации, можно по уравнению (III-233) вычислить параметр φ. Значение $\varphi > 1$ показывает на предпочтительность перекрестного обрыва; в случае больших значений φ ($\geqslant 100$) наблюдается образование чередующихся сополимеров ($r_1 r_2 \to 0$).

Интересный случай сополимеризации представляет система стирол — винилацетат (M_2). Так как r_2 очень мало (табл. III-22), то им можно пренебречь и записать уравнение (III-233) в более простом виде:

$$w_p = \left([M_1] + \frac{2 [M_2]}{r_1}\right) \frac{w_и^{0,5}}{\delta_1}. \quad \text{(III-234)}$$

В случае малой доли стирола в исходной смеси с винилацетатом наблюдается ингибирование полимеризации. Стирол как активный мономер быстро присоединяется к реакционноспособным винилацетатным радикалам, превращая их в малоактивные стирольные радикалы, которые очень медленно реагируют с малоактивным мономером — винилацетатом; реакция же стирольных радикалов с собственным мономером практически не протекает из-за невысокой концентрации последнего. Следовательно, величина δ_1 в уравнении (III-234) становится очень большой ($k^2_{11} \to 0$), а общая скорость также стремится к нулю, т. е. полимеризация винилацетата прекращается.

В некоторых случаях радикальной сополимеризации обрыв цепей определяется поступательной и сегментальной подвижностью цепей. Тогда вместо (III-233) для общей скорости сополимеризации используют следующее уравнение:

$$w_p = \frac{(r_1 [M_1]^2 + 2 [M_1]\ [M_2] + r_2 [M_2]^2) w_и^{0,5}}{k_{o(12)}^{0,5} \left\{\frac{r_1 [M_1]}{k_{11}} + \frac{r_2 [M_2]}{k_{22}}\right\}}, \quad \text{(III-235)}$$

где $k_{o(12)}$ — общая константа скорости обрыва цепи, зависящая от состава сополимера. В идеальном случае эта зависимость имеет вид

$$k_{o(12)} = F_1 k_{o(11)} + F_2 k_{o(22)} \qquad \text{(III-236)}$$

(F_1 и F_2 — молярные доли звеньев мономеров M_1 и M_2 в сополимере).

§ 3. Ионная сополимеризация

Установлены следующие отличия ионной сополимеризации от радикальной:

— ионная сополимеризация более селективна: число пар мономеров, способных сополимеризоваться по ионному механизму, относительно невелико;

— у способных к ионной сополимеризации пар мономеров чаще проявляется тенденция к идеальной сополимеризации, а чередующаяся сополимеризация наблюдается в редких случаях;

— константы ионной сополимеризации зависят от природы инициатора, полярности среды и температуры (при радикальной сополимеризации константы сополимеризации мало зависят от условия процесса).

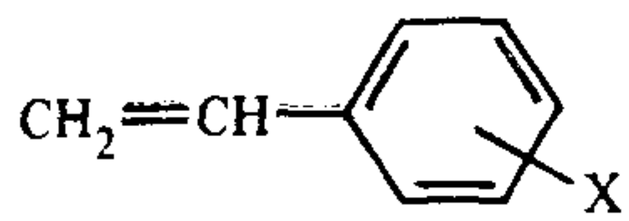
По катионному механизму сополимеризуются мономеры, имеющие электронодонорные заместители, а по анионному — с электроноакцепторными заместителями.

Указанные особенности в значительной мере связаны с состоянием активных центров $\sim M^*—B$. Если эти центры представляют собой свободные ионы или системы с полностью координационно-насыщенным компонентом B, не способным к взаимодействию с мономерами, то ионная сополимеризация по закономерностям будет близка к сополимеризации по радикальному механизму, т. е. величина $1/r$ будет отражать истинную реакционную способность мономера. Если же компонент B, связанный с активным центром, будет координационно взаимодействовать с мономерами M_1 или M_2, то вхождение в цепь звеньев этих сомономеров будет определяться их способностью к комплексообразованию, а не общей реакционной способностью.

Катионная сополимеризация. Порядок активности сомономеров при катионной сополимеризации установить нелегко, так как на ход процесса часто бóльшее влияние оказывают условия реакции, нежели строение мономеров. Так, для пары изобутилен (M_1) — стирол (M_2) при полимеризации в присутствии кислот Льюиса в среде алкилхлоридов значения r_1 изменяются в пределах 1,66 — 9,02, а r_2 — от 0,17 до 1,99 в зависимости от типа катализатора и алкилхлорида, а также температуры, изменяемой в пределах от 0 до —100°.

Обычно наблюдается уменьшение активности сомономеров в такой последовательности: виниловые эфиры > изобутилен > стирол > изопрен. Мономеры с электроноакцепторными заместителями (акрилонитрил, метилметакрилат, винилхлорид) обладают незначительной активностью при катионной сополимеризации.

Проявление резонансных и полярных влияний при катионной сополимеризации прослежено на примере сополимеризации замещенных в ароматическом ядре производных стирола



. Наблюдается прямолинейная зависимость между $\lg(1/r_1)$ и гамметовскими константами заместителей σ, представляющими собой количественную меру суммы резонансных и полярных влияний данного заместителя.

Влияние стерических факторов иллюстрирует приведенный ниже пример сополимеризации *п*-хлорстирола (M_2) с α- и β-метилстиролами (M_1) под действием $SnCl_4$ в CCl_4 при 0°:

M_1	Стирол	α-Метилстирол	*транс*-β-Метилстирол	*цис*-β-Метилстирол
r_1	2,50	15,0	0,32	0,32
r_2	0,30	0,35	0,74	1,00

Влияние полярности среды на состояние активного центра рассмотрим на примере сополимеризации изобутилена (M_1) со стиролом (M_2) в присутствии $AlBr_3$ при 0°: в бензоле $r_1 = 1{,}10$, $r_2 = 0{,}99$, а в более полярном нитробензоле — соответственно 14,9 и 0,53.

В то же время изменение полярности среды никак не влияет на константы сополимеризации пар мономеров стирол — *п*-хлорстирол, β-хлорэтилвиниловый эфир — пара-замещенные производные α-метилстирола.

На процесс комплексообразования сомономера с активным центром существенное влияние оказывают небольшие добавки электронодоноров, конкурирующих в процессе комплексообразования с мономером и изменяющих состав образующегося сополимера. Ниже для сополимеризации при —78° в среде гексана изобутилена (11,0 моль/л) с изобутилвиниловым эфиром (0,8 моль/л) в присутствии бромида алюминия ($4{,}8 \cdot 10^{-3}$ моль/л) приведены электронодонор и содержание звеньев изобутилена в сополимере:

Электронодонор (0,67 об. %) . . .	Нет	Диэтиловый эфир	Диметилсульфоксид	Диметилформамид
Содержание звеньев изобутилена в сополимере, мол. %	10	69	52	89

Изменение температуры также сказывается на относительной активности мономеров при катионной полимеризации, что видно на

примере сополимеризации изобутилена (M_1) со стиролом в присутствии 0,5% $AlCl_3$ в среде CH_3Cl:

T, °C . . .	—90	—78 *	—30	0 **
r_1	1,66±0,02	3,50	2,51±0,05	1,60
r_2	0,42±0,02	0,33	1,21±0,06	0,17

Анионная сополимеризация характеризуется прежде всего существенным различием в активности полярных и неполярных ненасыщенных мономеров, что часто делает вообще невозможной их сополимеризацию по указанному механизму. В пределах каждой из этих групп мономеров состав сополимера можно регулировать не только соотношением исходных мономеров, но и варьированием природы реакционной среды или типа анионного инициатора (табл. III-25).

Таблица III-25. Константы анионной сополимеризации некоторых мономеров

M_1	M_2	Инициатор	Реакционная среда	r_1	r_2
Стирол	Бутадиен	*н*-C_4H_9Li	*н*-Гексан	0,03	15,0
		н-C_4H_9Li+ДМБ * (1 : 1)	Толуол	0,80	1,3
»	Изопрен	C_2H_5Li	»	0,25	9,5
		C_2H_5Li	Триэтиламин	0,80	1,0
Акрилонитрил	Метилметакрилат	Амид натрия	Жидкий аммиак	0,25	7,9

* Диметокси-2,3-бутан.

Анионную сополимеризацию широко используют для синтеза блок- и привитых сополимеров. Синтез блок-сополимеров в этом случае подобен гомополимеризации с использованием высокомолекулярного инициатора:

$$\sim(M_1)_n - M_1^* + mM_2 \rightarrow \sim(M)_{n+1} - (M_2)_{m-1} - M_2^*$$

При сохранении активного анионного центра $\sim (M_2)_{m-1}—M_2^*$ возможно дальнейшее «наращивание» блоков другого сополимера:

$$\sim(M_1)_{n+1} - (M_2)_{m-1} - M_2^* + pM_1 \rightarrow (M_1)_{n+1} - (M_2)_m - (M_1)_{p-1} - M_1^* \rightarrow \text{и т. д.}$$

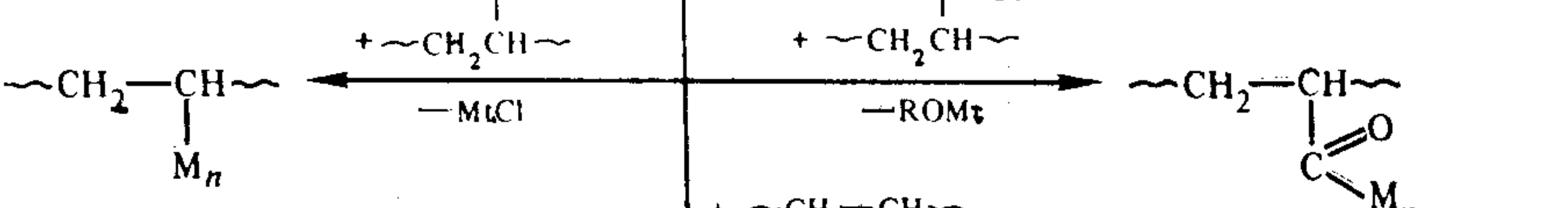
Однако это достигается не всегда. Например, полистирол с активными анионными концевыми группами взаимодействует с метилметакрилатом, образуя ди- (один активный конец) или триблочные (два активных конца) сополимеры типа поли(стирол) —

* γ-Излучение.
** $SnCl_4$ в C_2H_5Cl.

поли(метилметакрилат) или поли(метилметакрилат) — поли(стирол) — поли(метилметакрилат).

«Живой» полиметилметакрилат для получения аналогичных блок-сополимеров непригоден, так как анионы метилметакрилата практически не реагируют с молекулами стирола. Последним фактом и обусловлен ход кривой состава при анионной сополимеризации стирола (M_1) с метилметакрилатом (см. рис. III-26). Образующиеся при инициировании анионы стирола присоединяют оба мономера, но так как метилметакрилатные анионы стирол не присоединяют, то в системе быстро образуются только метилметакрилатные анионные растущие центры, а сополимер оказывается сильно обогащенным звеньями этого мономера ($r_1 \ll 1$ и $r_2 \gg 1$). Такое поведение сомономеров обусловлено малой основностью аниона метилметакрилата. Основность анионов связана с параметром e. Мономеры с близкими значениями e, например стирол ($e = -0{,}80$) и бутадиен ($e = -1{,}05$), легко вступают в анионную сополимеризацию, тогда как мономеры с различающимися значениями этого параметра в качестве начального продукта сополимеризации предпочтительно образуют гомополимеры (стирол и метилметакрилат; значение e для последнего равно 0,40 — табл. III-4).

При наличии активных анионных центров на срединных участках цепей гомополимера M_1 при их взаимодействии с мономером M_2 образуются привитые сополимеры:



Второй метод синтеза таких сополимеров — взаимодействие двух макромолекул, одна из которых представляет «живую» цепь, а вторая содержит способные к взаимодействию с активным центром первой функциональной группы, например:

Наиболее легко протекает взаимодействие анионных «живых» цепей с акрилатными и метакрилатными звеньями, поэтому любые гомополимеры этого типа или сополимеры, содержащие такие звенья, могут быть использованы для синтеза привитых сополимеров.

Сополимеризация гетероциклов. Роль различных факторов (см. гл. 7 § 6), определяющих реакционную способность цикла, принадлежность активных центров к тому или иному типу и др., более легко прослеживаются при сополимеризации различных гетероциклов между собой или с ненасыщенными мономерами.

Таблица III-26. Константа сополимеризации некоторых гетероциклических мономеров

Полимеризация при 0° в присутствии $BF_3 \cdot OEt_2$

M_1	M_2	Растворитель	r_1	r_2
Тетрагидрофуран	Окись этилена	Нет	2,2	0,08
То же	Окись пропилена	Дихлорэтан	0,3	1,50
»	Диоксолан	Нет	28	0,25
»	β-Пропиолактон	»	2,9	0,40
Стирол	То же	Метиленхлорид	30	0,04 *
»	Диоксолан	Толуол	6,5	0,65
	Триоксан	»	48	0,37
»	Тетраоксан	»	24	0,37

* При —50°.

Установлен ряд активности незамещенных циклических эфиров, свидетельствующий о превалирующем влиянии их основности на процесс катионной полимеризации этих соединений. Так, для сополимеризации в присутствии системы $(C_2H_5)_3Al—H_2O$ при 0° произвольно выбранного стандартного мономера — 3-метил-3-хлорметилоксациклобутана (M_1) с рядом простых циклических эфиров общей формулы $\overline{|(CH_2)_nO|}$ получены следующие значения реакционной способности этих мономеров:

n	2	3	4	5
$1/r_1$	0,028	0,56	0,23	0,12

Ряд активности позволяет четко отнести систему $(C_2H_5)_3Al—H_2O$ к катионным инициаторам (простые эфиры с циклом, содержащим более трех атомов, по анионному механизму не полимеризуются, см. табл. III-18).

Сополимеризация возможна и для циклов различной природы, а также в системах гетероцикл — ненасыщенный ациклический мономер (табл. III-26).

Интересной представляется система эписульфид — тиоизоцианат. Эписульфиды полимеризуются под действием анионных инициаторов с образованием «живых» цепей; изотиоцианаты, не способные к анионной полимеризации, подвергаются анионной сополимеризации с эписульфидами с образованием строго чередующихся сополимеров. Так, этиленсульфид (M_1) в присутствии *н*-бутиллития или Na-нафталинового комплекса сополимеризуется с фенилтиоизоцианатом (M_2) C_6H_5NCS, образуя строго чередующийся сополимер в широком диапазоне исходных соотношений мономеров (для мгновенного состава сополимера). В случае избытка этиленсульфида после исчерпания фенилтиоизоцианата идет гомополимеризация сульфида и образуется блок-сополимер типа $(M_1M_2)_n—(M_1)_m$.

Если в указанную систему ввести алкилтиоизоцианат (M_3), активность которого значительно ниже, чем M_2, то появляется возможность синтеза блок-сополимеров типа $(M_1M_2)_n—(M_1M_3)_m$. Действительно, при избытке M_1 процесс идет как чередующаяся сополимеризация M_1 и M_2, а M_3 участия в ней не принимает; после исчерпания M_2 начинается чередующаяся сополимеризация M_1 и M_3.

ЛИТЕРАТУРА

1. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации.— М.: Наука, 1966, 300 с.

2. Иванчев С. С. Радикальная полимеризация.— М.: Химия, 1985, 280 с.

3. **Оудиан Дж.** Основы химии полимеров.— М.: Мир, 1974, 614 с.

4. Реакционная способность, механизмы реакций и структура в химии полимеров/Под ред. А. Дженкинса и А. Ледвиса.— М.: Мир, 1977, 646 с.

5. Савада Х. Термодинамика полимеризации.— М.: Химия, 1979, 312 с.

6. Берлин Ал. Ал., Вольфсон С. А. Кинетический метод в синтезе полимеров.— М.: Химия, 1973, 314 с.

7. Кабанов В. А., Зубов В. П., Семчиков Ю. Д. Комплексно-радикальная полимеризация.— М.: Химия, 1987, 254 с.

8. Кучанов С. И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров.— М.: Химия, 1978.

9. Елисеева В. И., Иванчев С. С., Кучанов С. И. и др. Эмульсионная полимеризация и ее применение в промышленности.— М.: Химия, 1976, 240 с.

10. Колесников Г. С. Полимеризация и поликонденсация, МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1970, 180 с.

11. Ерусалимский Б. Л., Любецкий С. Г. Процессы ионной полимеризации.— М.: Химия, 1974, 256 с.

IV

часть

СТУПЕНЧАТЫЕ ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ

Если основным актом роста макромолекулы в цепных процессах является реакция активного центра на конце растущей цепи с мономером, то в ступенчатых процессах основными реакциями, приводящими к формированию длинноцепных молекул, являются взаимодействия между олигомерными молекулами (с. 46):

$$n\text{-мер} + m\text{-мер} \rightarrow (n + m)\text{-мер}. \qquad \text{(IV-1)}$$

В цепных процессах реакции между растущими молекулами обычно приводят к обрыву цепей, например, рекомбинацией или диспропорционированием в радикальной полимеризации. В ступенчатых процессах реакция (IV-1) является основной реакцией роста цепей. Естественно, что на начальных стадиях ступенчатых процессов между собой реагируют мономеры ($n=m=1$), мономер и димер ($n=1$, $m=2$), димеры ($n=m=2$), мономер и тример ($n=1$, $m=3$) и т. д., однако формирование длинноцепных молекул происходит за счет реакций между олигомерами ($n \gg 1$, $m \gg 1$). Ступенчатые реакции образования макромолекул (ступенчатая полимеризация) объединяют общим термином *поликонденсация* (в настоящем учебнике этот термин используется как эквивалент термина «ступенчатая полимеризация»). Как следует из уравнения (IV-1), поликонденсация — это процесс образования макромолекул путем взаимодействия друг с другом реакционных центров всех реагентов системы.

При цепном росте макромолекул на любой стадии процесса в реакционной системе всегда присутствуют исходный мономер, растущие активные цепи и завершившие рост макромолекулы («мертвые» цепи). В процессе поликонденсации мономер (мономеры) в основном

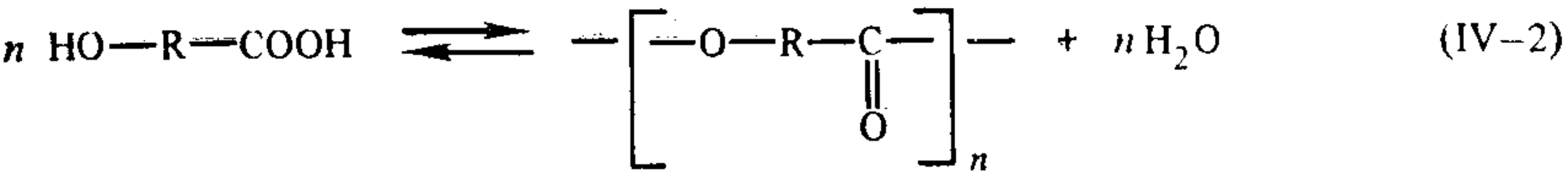
исчерпывается на начальных этапах реакции и далее в системе присутствуют только полимеры (олигомеры), реагирующие друг с другом.

Глава 9

МОНОМЕРЫ И РЕАКЦИИ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В СТУПЕНЧАТЫХ ПРОЦЕССАХ СИНТЕЗА ПОЛИМЕРОВ

§ 1. Мономеры для поликонденсации

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



$$n\ HO{-}R{-}COOH \rightleftharpoons -\left[-O-R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\right]- + n H_2O \qquad (IV\text{–}2)$$

Реакционным центром называют активную часть (обычно один из атомов) молекулы, непосредственно участвующую в химическом взаимодействии. В результате взаимодействия реакционных центров образуется межзвенная связь [сложноэфирная —C(O)O— в случае реакции (IV-2)].

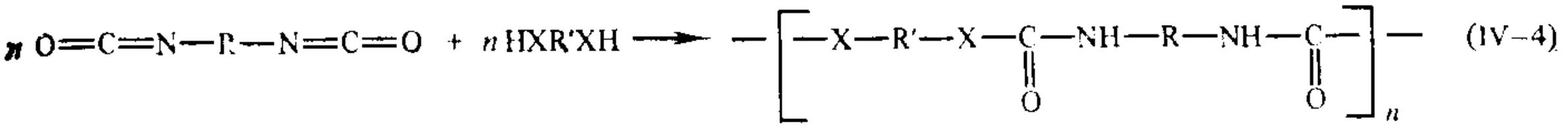
Функциональной группой называют часть молекулы мономера, определяющую его принадлежность к тому или иному классу соединений и имеющую характерную реакционную способность. Функциональная группа определяет поведение мономера в химических реакциях. Так, в функциональных группах $—NH_2$ и —OH реакционными центрами являются атомы водорода, а в группе —N=C=O— атом азота. В принципе в зависимости от условий и в разных реакциях одна и та же функциональная группа может иметь различные реакционные центры. Так, при нейтрализации реакционным центром в группе —COOH является атом H, а при реакции со спиртом (этерификация) — атом кислорода группы OH. В химии высокомолекулярных соединений чаще используют термин «функциональная группа». Некоторые функциональные группы, входящие в состав наиболее распространенных мономеров для синтеза полимеров методом поликонденсации, приведены в табл. IV-1.

На практике чаще используют мономеры с функциональными группами —OH, $—NH_2$, —COOH. Среди других мономеров табл. IV-1 следует обратить внимание на те, которые используют как в цепных, так и в ступенчатых методах синтеза полимеров; это ви-

нильная —CH=CH$_2$ и изоцианатная —N=C=O группы. Так, при взаимодействии дивинильных соединений с дитиолами происходит ступенчатое образование макромолекул по схеме

$$n H_2C=CH-R-CH=CH_2 + nHS-R'-SH \rightarrow -[-CH_2CH_2RCH_2CH_2SR'S-]_n- \quad \text{(IV-3)}$$

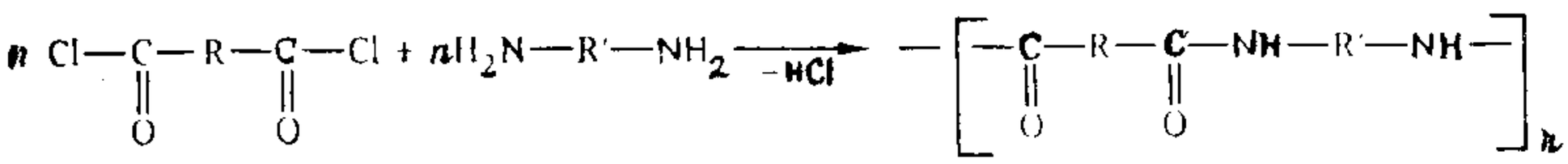
При реакции диизоцианатов с диаминами (X=NH) или гликолями (X=O) образуются соответственно полимочевины и полиуретаны:



(IV-4)

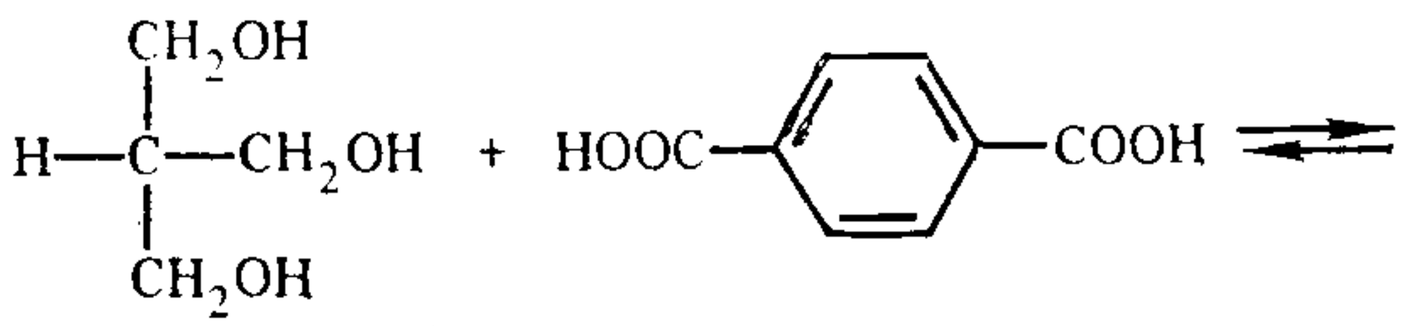
Характерной особенностью реакций (IV-3) и (IV-4), а также представленного в табл. IV-1 процесса синтеза полисилаэтилена является отсутствие побочного низкомолекулярного продукта и одинаковый состав смеси исходных мономеров и образующегося полимера. Как видно, эти два критерия не могут служить основанием для отнесения процесса формирования макромолекул к цепному или ступенчатому.

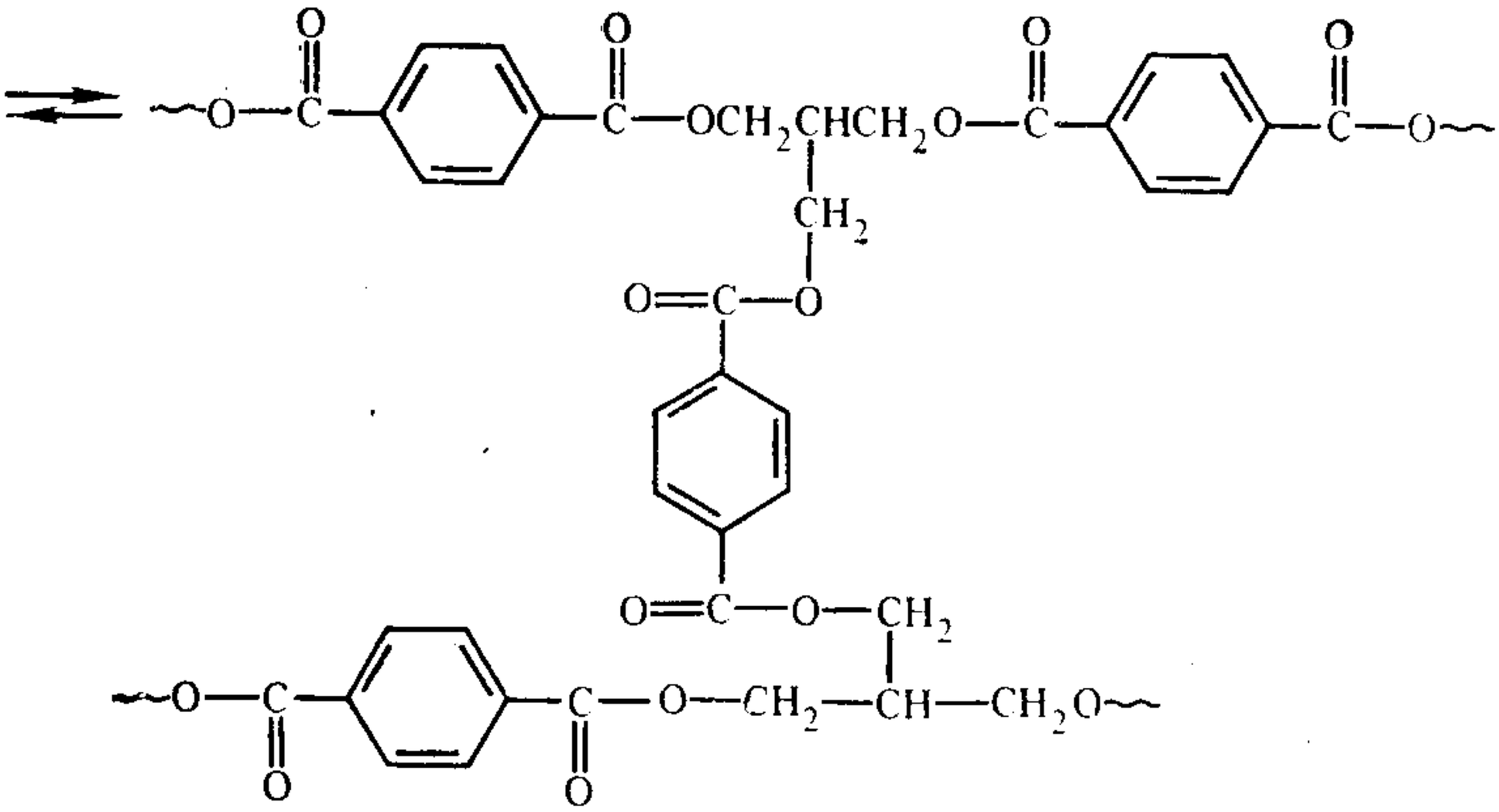
Важной характеристикой мономеров является их *функциональность* — число реакционных центров (или функциональных групп) в одной молекуле. От значения функциональности зависит возможность образования линейных, разветвленных или трехмерных макромолекул. При поликонденсации бифункциональных мономеров образуются линейные цепи, например, при взаимодействии дихлорангидридов дикарбоновых кислот и диаминов



(IV-5)

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



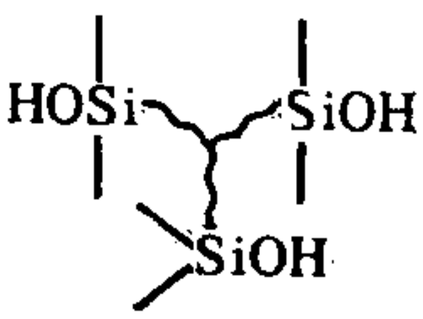


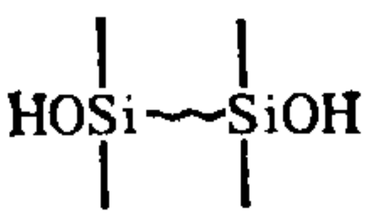
(IV–6)

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

$$p_г = \frac{2}{f}. \qquad \text{(IV-7)}$$

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

триола  и четырех молей силоксандиола

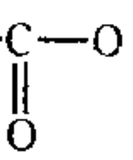
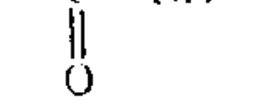
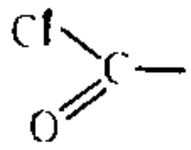
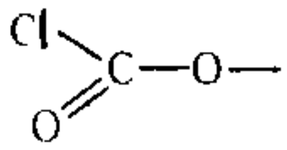
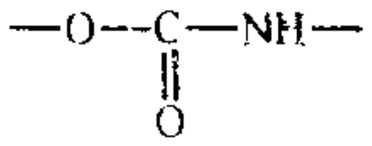
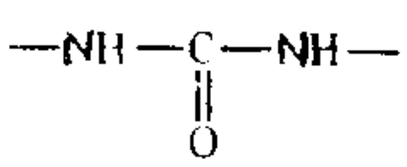
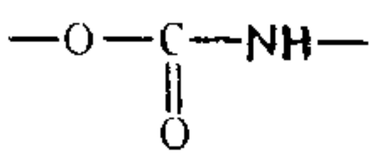
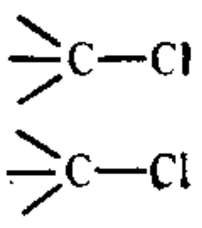
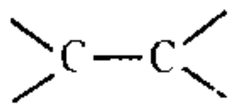
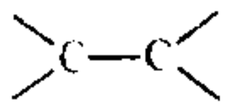
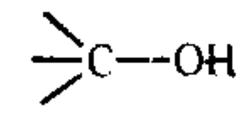
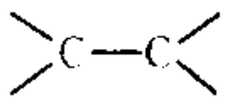
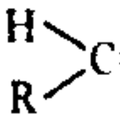
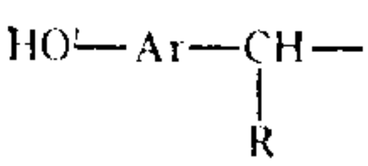
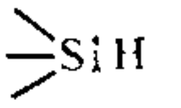
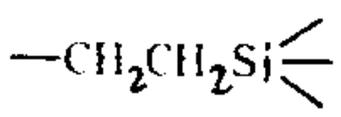
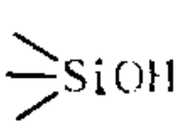
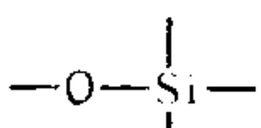
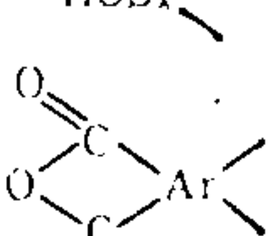
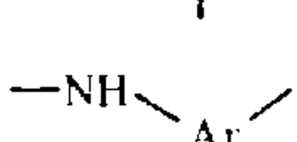
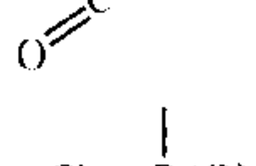
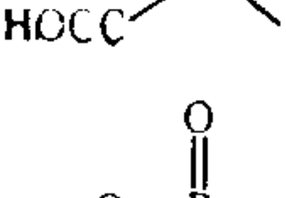
 будет равна

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

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

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

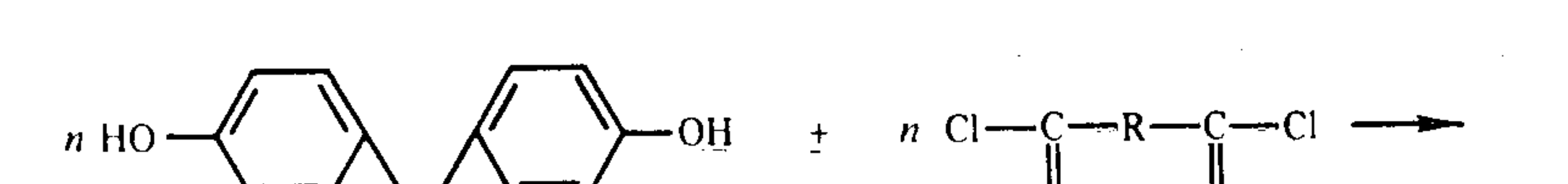
Таблица IV-1. Примеры функциональных групп в мономерах и типы полимеров, образующихся при поликонденсации

Функциональные группы		Низкомолекулярный продукт реакции	Образующаяся межзвенная связь	Тип образующегося полимера
Первая	Вторая			
—OH	HOOC—	H_2O		Сложный полиэфир
—OH	ROOC—	ROH	То же	То же
			— " —	— " —
—OH	HO—	H_2O	—O—	Простой полиэфир
—OH	Cl—	HCl	То же	То же
$—NH_2$	HOOC—	H_2O		Полиамид
$—NH_2$		HCl	То же	То же
$—NH_2$		HCl		Полиуретан
$—NH_2$	Cl—	HCl	—NH—	Полиамин
$—NH_2$	O=C=N—	Нет		Полимочевина
—OH	O=C=N—	— " —		Полиуретан
$—NH_2$	O=CH—	H_2O	—N=CH—	Полиазометин (полишиффово основание)
	Cl—C<	Cl (в виде NaCl)		Полиуглеводород
	H—C<			
		HCl		То же
	H—C<	H_2O		— " —
	H—Ar(OH)—	H_2O		Фенолоформальдегидный полимер
—ONa	Cl—$ArSO_2$—	NaCl	O—Ar—SO_2—	Ароматический полисульфон
—R—Cl	NaS—	NaCl	—R—S—	Полисульфид
—SH	$H_2C=CH$—	Нет	$—CH_2CH_2S$—	— " —
	$H_2C=CH$—	— " —		Полисилаэтилен
	HOSi<	H_2O		Полисилоксан
$—NH_2$		Нет		Полиамидокислота
—OH		HCl		Полиэфиры фосфорных кислот

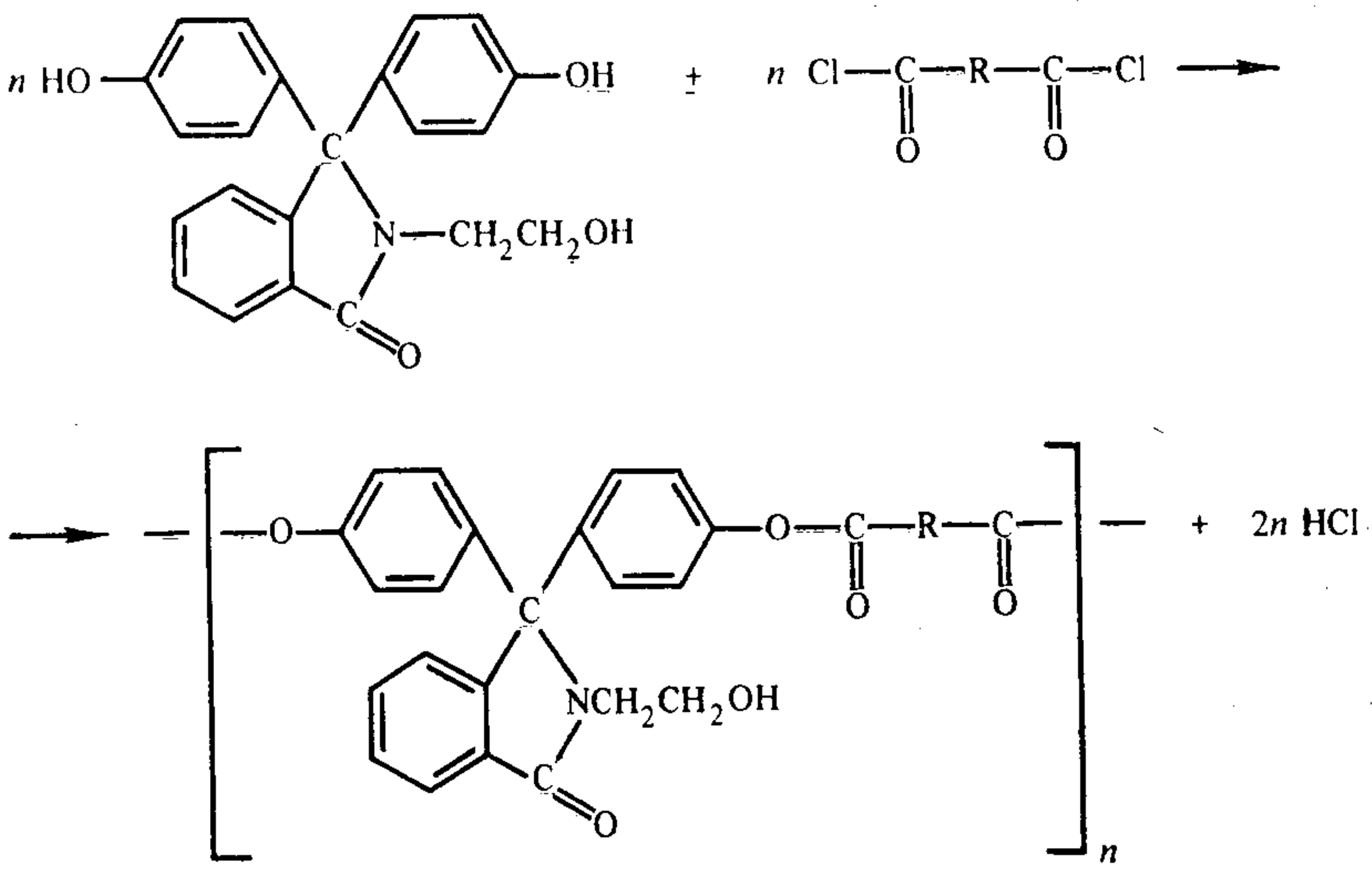
2) различие в реакционной способности может возникать в результате реакции при формировании олигомеров;

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

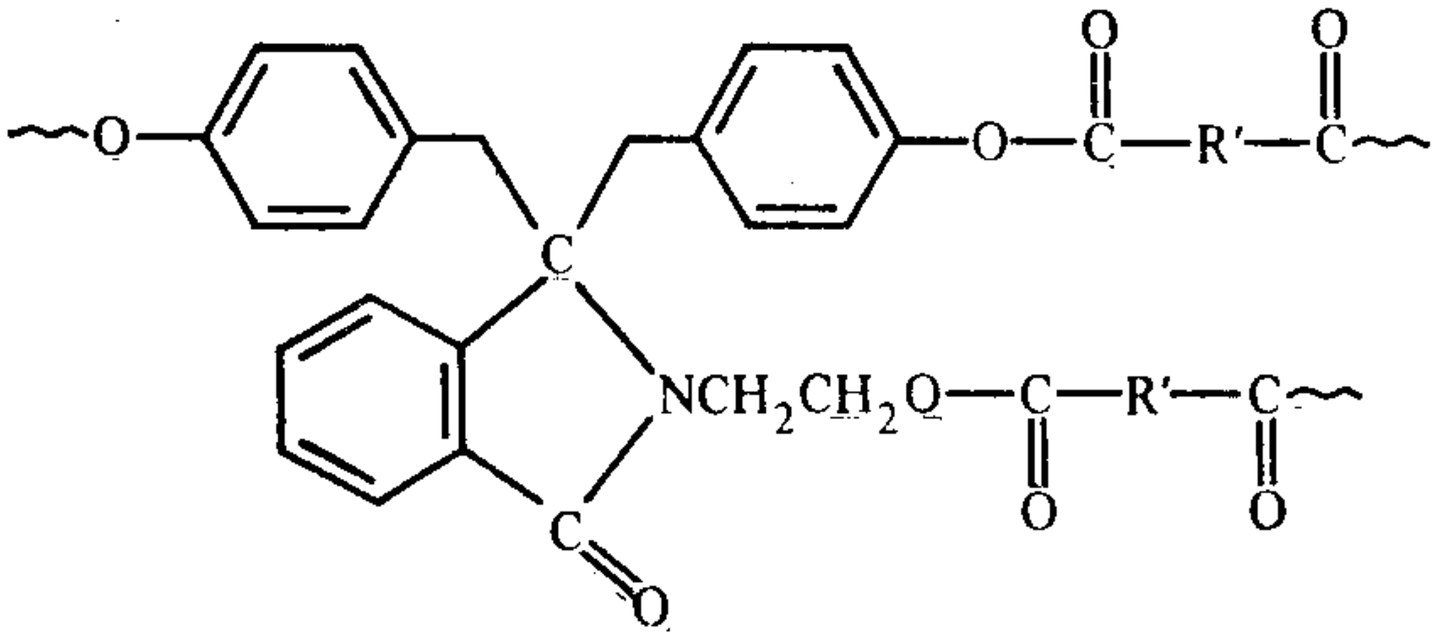
Примерами мономеров с различной активностью функциональных групп могут служить глицерин и N-β-гидроксиэтилфенолфталеин. Первичные ОН-группы глицерина более активны в полиэтерификации с дикарбоновыми кислотами, в результате чего на первой стадии поликонденсации (до температуры 180°) образуется линейный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



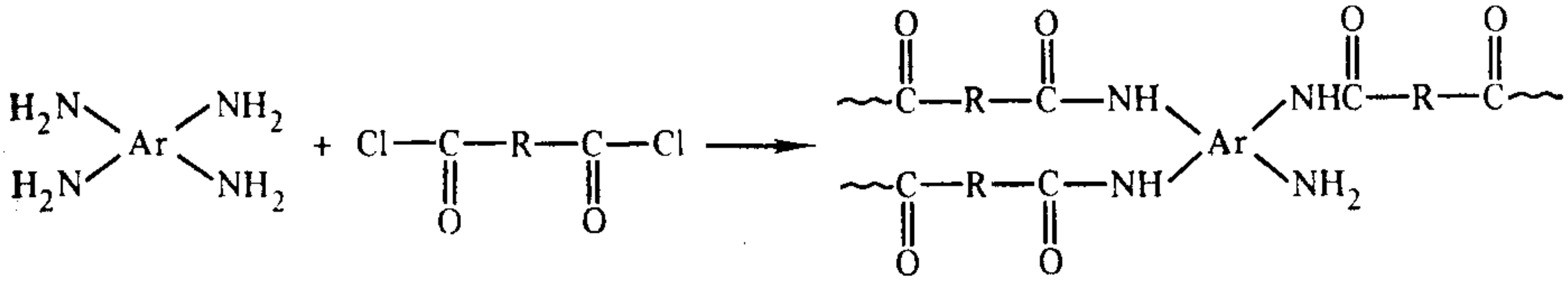
При более высокой температуре и хотя бы небольшом избытке дикарбоновой кислоты становится возможным формирование трехмерного полимера. Аналогично различается активность функциональных ОН-групп в N-β-гидроксиэтилфенолфталеине. При низкотемпературной поликонденсации этого мономера с дихлорангидридом дикарбоновой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



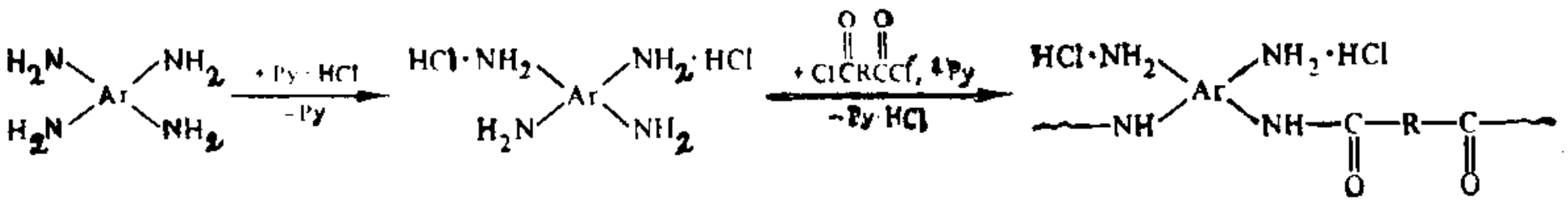
При высокотемпературной поликонденсации с дихлорангидридом дикарбоновой кислоты реагируют все три ОН-группы и получается трехмерный полимер:



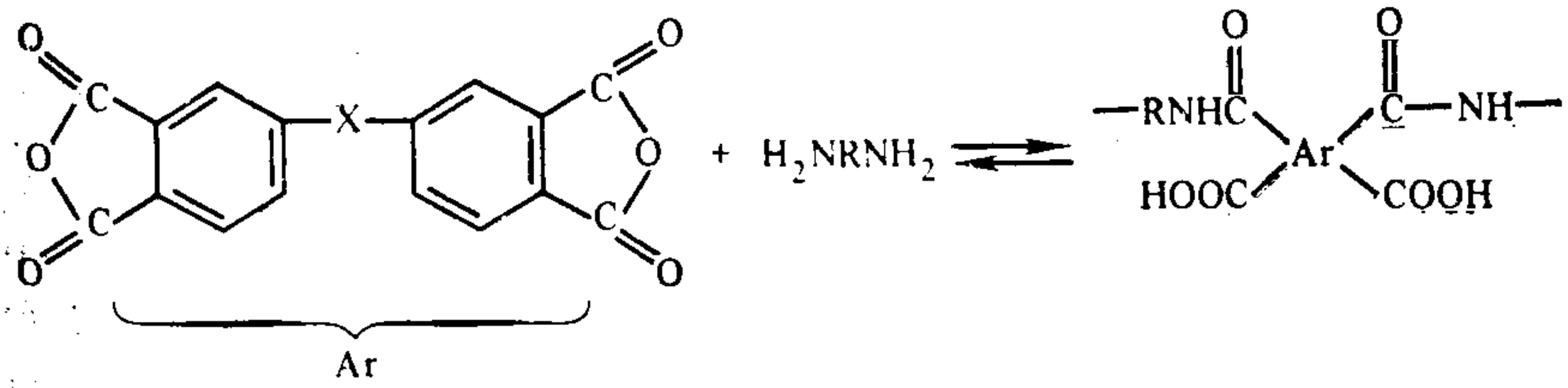
Изменение активности функциональных групп в процессе поликонденсации может быть вызвано различными причинами. Так, при взаимодействии ароматических тетрааминов с дихлорангидридами некоторых дикарбоновых кислот в среде нейтральных растворителей в реакцию вступают три NH_2-группы тетраамина и образуется трехмерная полиамидокислота:



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

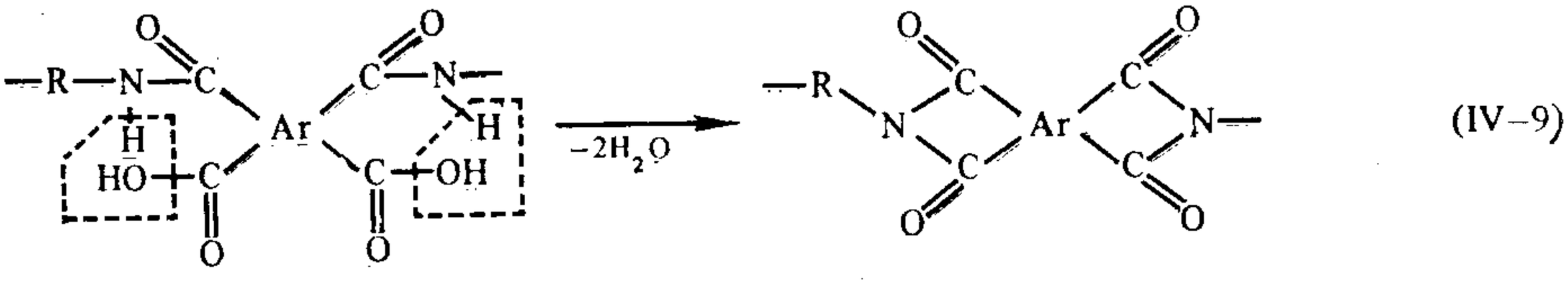


Преимущественное протекание циклизации при благоприятном расположении функциональных групп в молекуле мономера иллюстрирует широко развиваемый в последние годы синтез полигетероариленов. Так, при взаимодействии диангидридов тетракарбоновых кислот (четырехфункциональные мономеры) с диаминами образуются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



(IV–8)

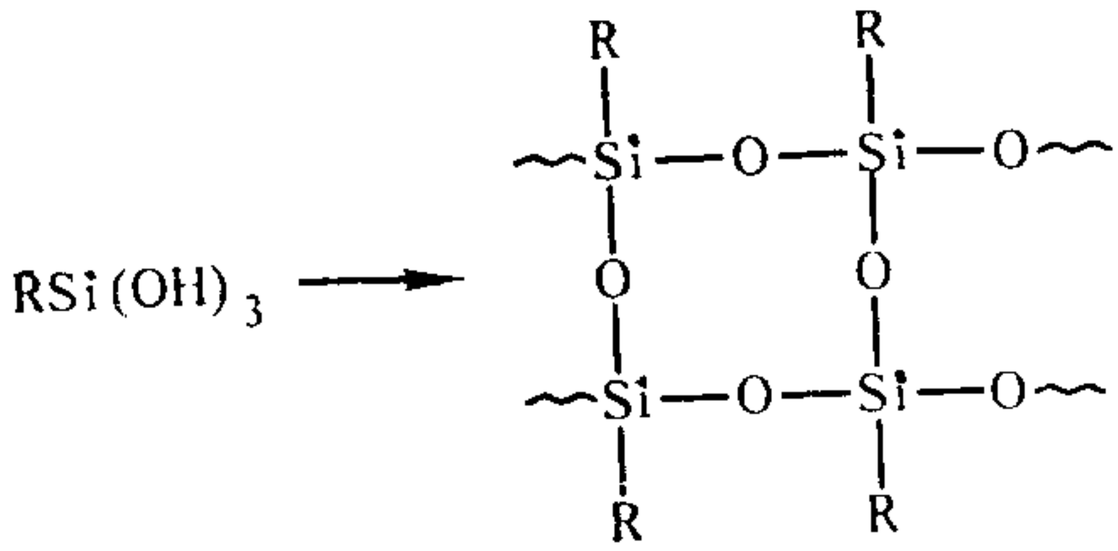
При дальнейшем межмолекулярном взаимодействии карбоксильных групп с иминогруппами других цепей можно было ожидать образования трехмерного полимера. Однако процесс идет преимущественно по типу внутримолекулярной конденсации с формированием циклоцепных макромолекул:



(IV–9)

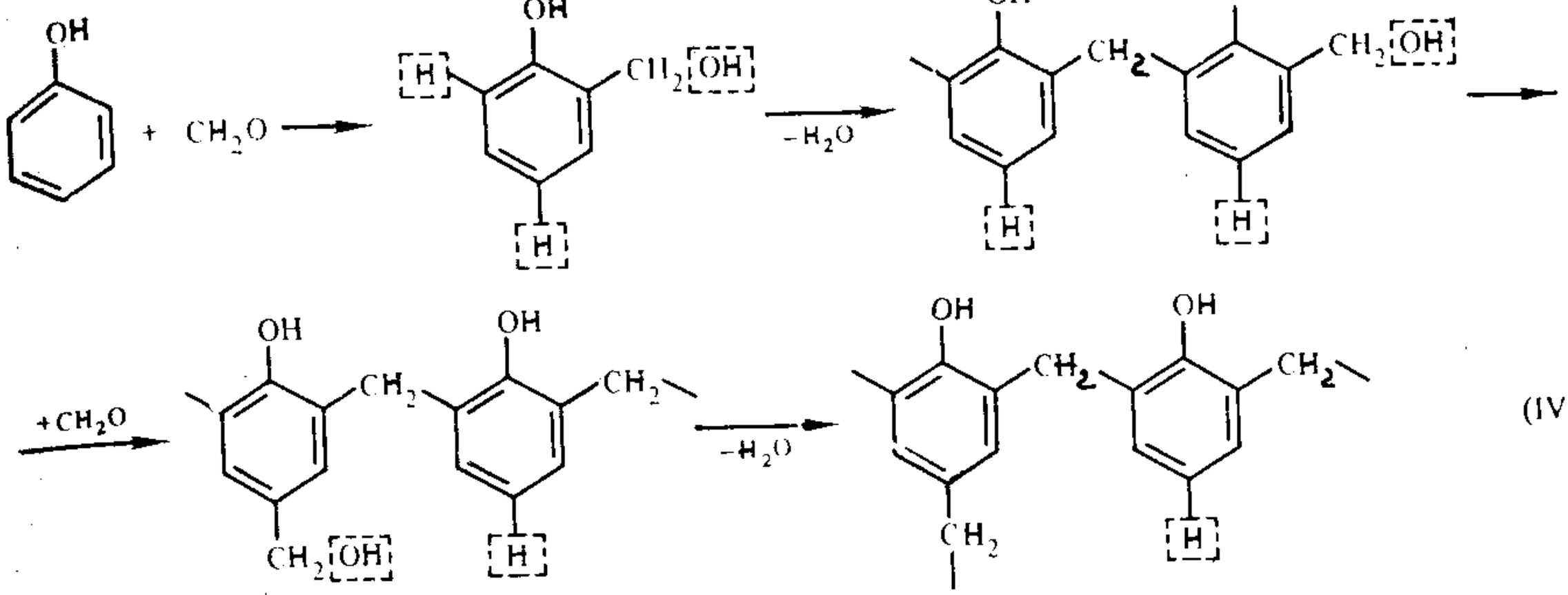
Такому течению процесса способствует орто-расположение функциональных групп.

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



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

Формирование функциональных групп может происходить и в процессе синтеза полимера методом поликонденсации. Так, фенол и формальдегид с точки зрения функциональности непригодны для синтеза полимеров, поскольку они монофункциональны. Однако при их взаимодействии образуются би- и трифункциональные соединения (функциональные группы обведены пунктирными квадратами):



(IV–10)

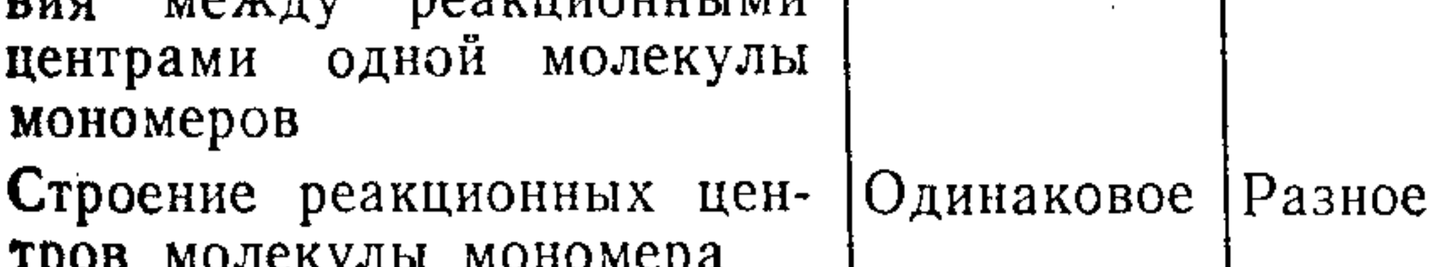
Классификация мономеров. Применяемые для синтеза полимеров методом поликонденсации мономеры разделяют на две группы: мономеры для гомополиконденсации и мономеры для гетерополиконденсации (табл. IV-2).

Таблица IV-2. Основные группы поликонденсационных мономеров

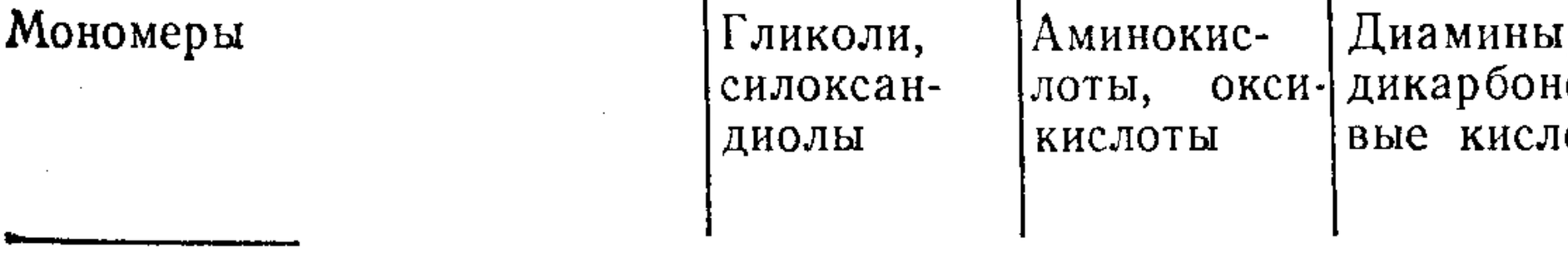
Отличительный признак	Мономеры для			
	гомополиконденсации		гетерополиконденсации	
	тип a—a	тип a—b	тип a—a	тип a—b′*
Возможность взаимодействия между реакционными центрами одной молекулы мономеров	Да	Да	Нет	Нет
Строение реакционных центров молекулы мономера	Одинаковое	Разное	Одинаковое	Разное
Мономеры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

* Штрих обозначает, что в отличие от мономера a—b функциональные группы данного мономера не способны к взаимодействию друг с другом.

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

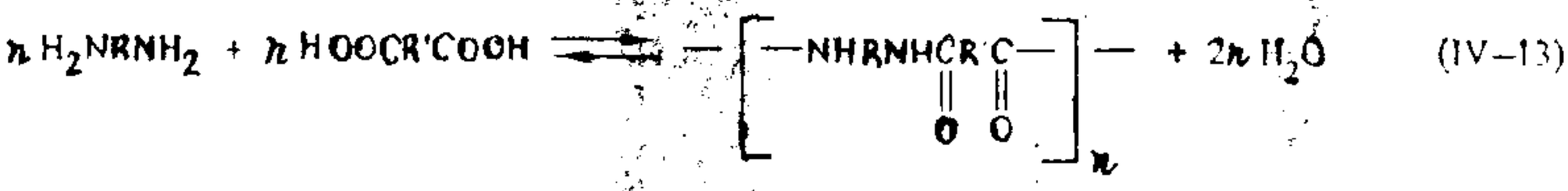


(IV–11)



(IV–12)

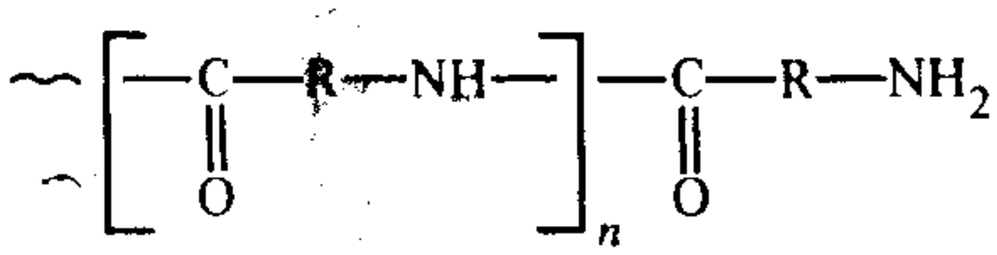
Для гетерополиконденсации используют мономеры, в отдельности не способные к образованию полимеров, но образующие их при взаимодействии друг с другом, например:



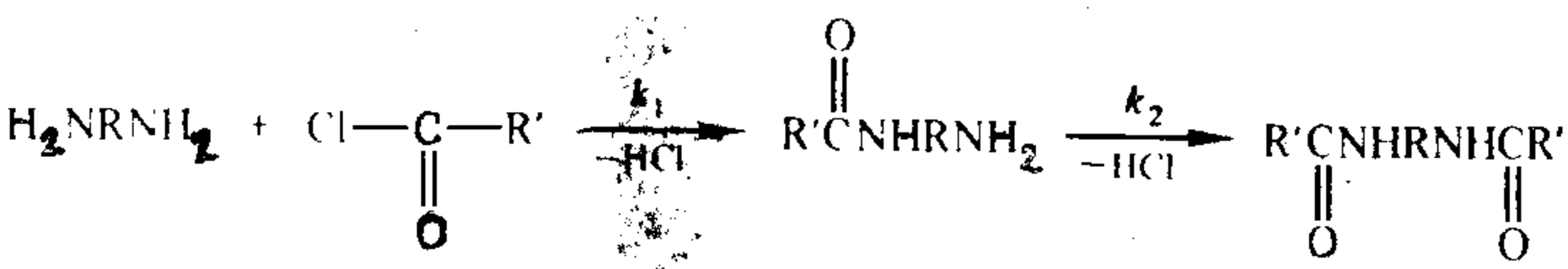
(IV–13)

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

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

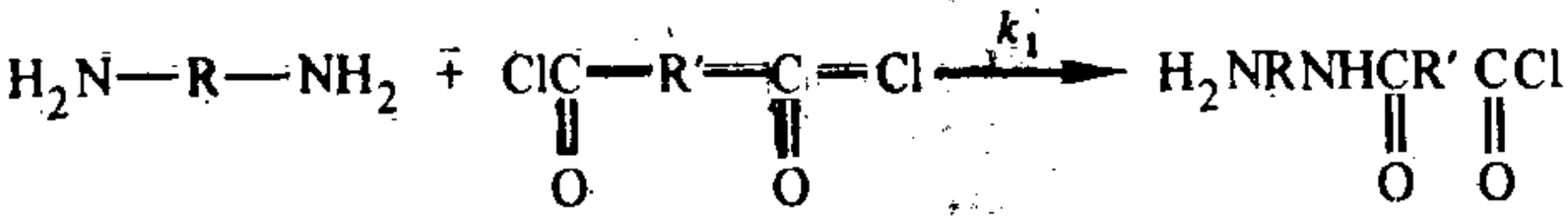


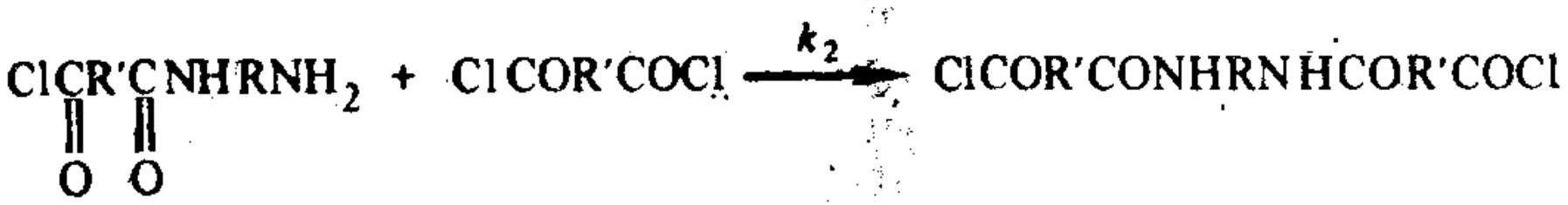
предполагается одинаковой независимо от значения n. Для большинства процессов поликонденсации экспериментально установлено, что принцип Флори соблюдается при $n \geqslant 5—10$. Что касается исходных мономеров и первичных продуктов конденсации (димеров, тримеров), то реакционная способность их функциональных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

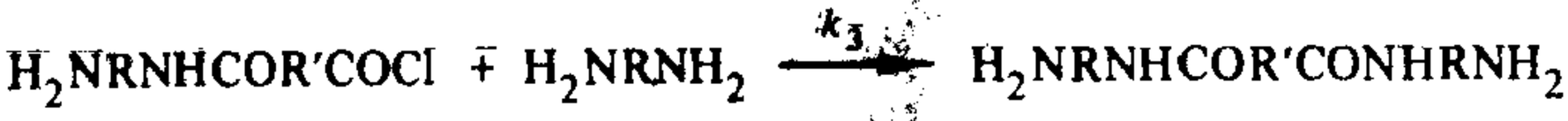


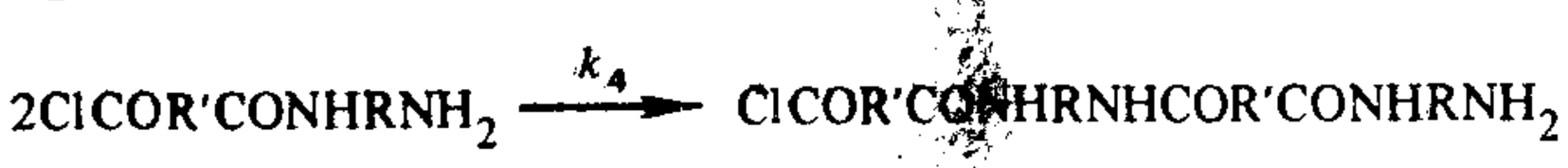
Для многих диаминов алифатического ряда константы k_1 и k_2 равны между собой и изменение числа моно- и дизамещенных продуктов определяется только концентрационными факторами. Для ароматических и некоторых алифатических диаминов $k_1 \neq k_2$; следовательно, замещение первой аминогруппы вызывает изменение активности второй, причем известны случаи, когда $k_1/k_2 > 1$ и $k_1/k_2 < 1$. Мономеры, в которых активность второй функциональной группы изменяется после превращения первой, называют мономерами со взаимозависимыми функциональными группами, а отношение

k_1/k_2 — коэффициентом взаимозависимости функциональных групп. Аналогичные эффекты возможны и при взаимодействии двух бифункциональных мономеров: в этом случае начало процесса характеризуется четырьмя константами скорости, например:









Различие между k_1 и k_2 может быть весьма значительным. Так, для ароматических диаминов и дихлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот отношение k_1/k_4 изменяется от 6 до 73. Это отношение определяет относительную реакционную способность мономеров и олигомеров. При переходе от мономеров к ди-, три-, тетрамерам и к более длинным олигомерам различие в реакционной способности функциональных групп уменьшается и к таким системам становится применимым правило Флори.

Однако имеются случаи нарушения принципа Флори. Как видно из рис. IV-1, активность концевых групп олигомера может отклоняться как в сторону уменьшения, так и повышения их активности. Причины таких отклонений могут быть разными; основными являются следующие:

— конфигурационные эффекты — изменение реакционной способности концевой группы макромолекулы под влиянием соседних звеньев;

— конформационные эффекты — изменение активности концевой группы за счет изменения формы макромолекулы (например, ее свертывания в плохом растворителе);

— ассоциации макромолекул в растворе, экранирующие концевые группы и уменьшающие их подвижность;

— изменение диэлектрической проницаемости среды за счет исчезновения одного типа групп и появления других и т. п.

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

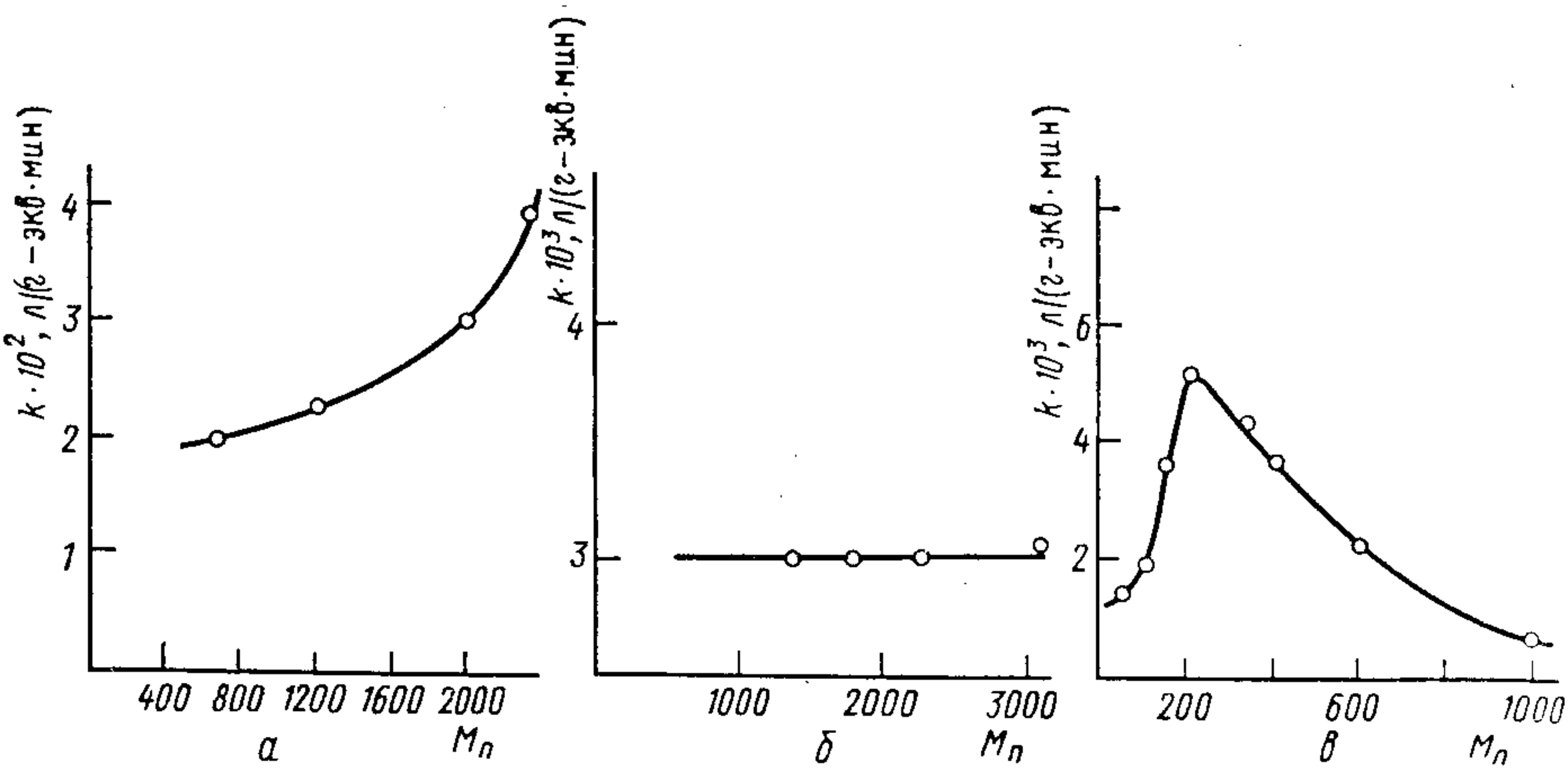
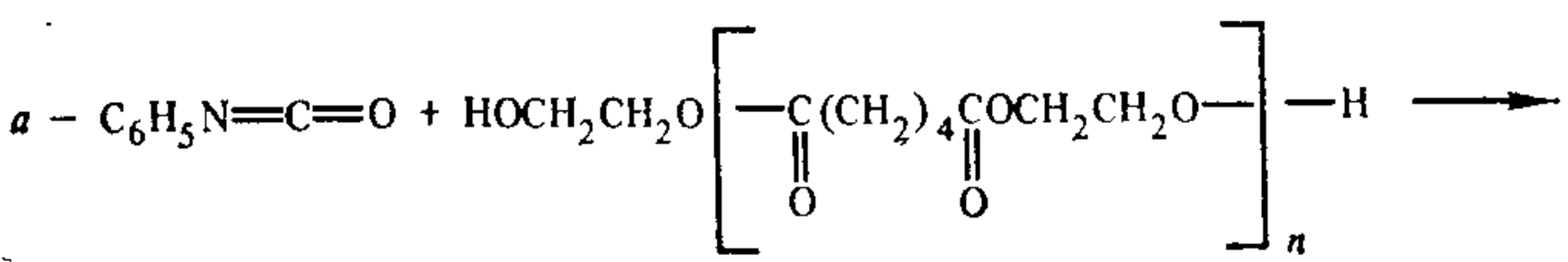
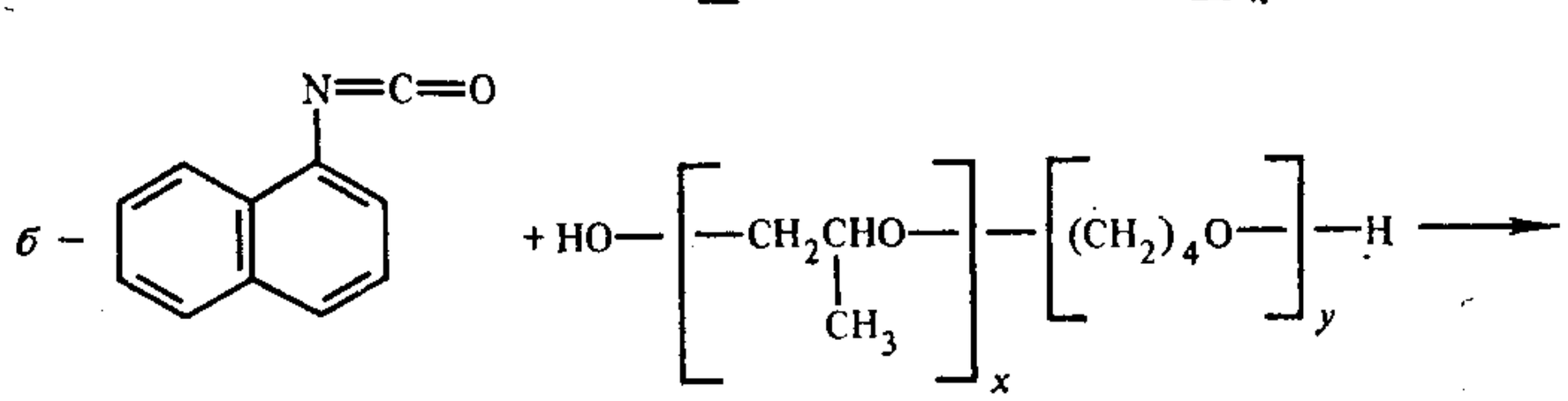
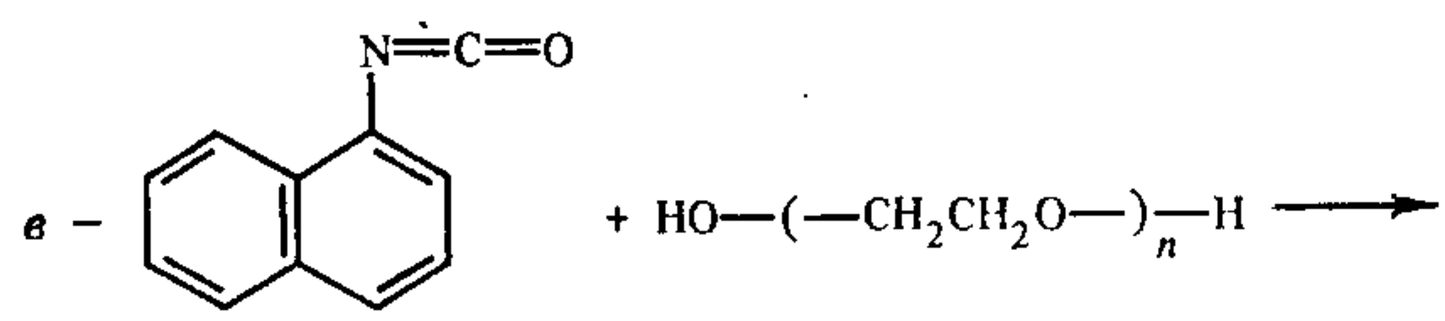


Рис. IV-1. Зависимость константы скорости образования уретанов от молекулярной массы гидроксилсодержащих олигоэфиров для реакций:

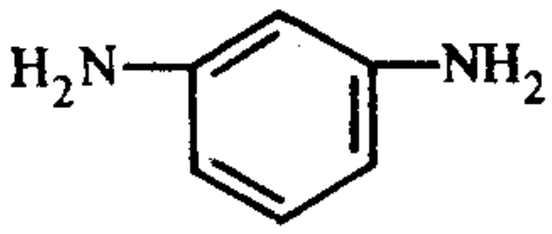
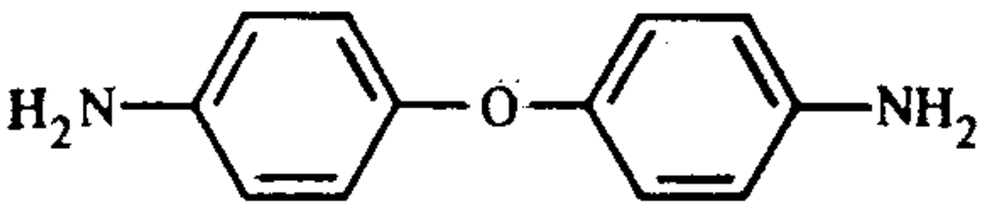
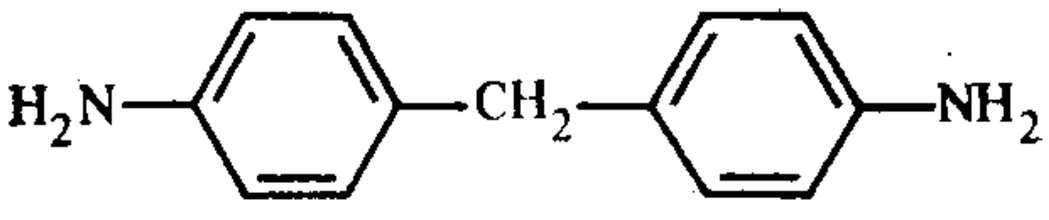






Так установлена взаимосвязь констант ионизации ароматических диаминов со скоростью их ацилирования бензоилхлоридом. Активность мономеров может быть также оценена по термохимическим данным: в соответствии с правилом Поляни—Эванса—Семенова (с. 150) чем выше тепловой эффект реакции, тем ниже ее энергия активации и, следовательно, выше скорость. В табл. IV-3 сопоставлены теплоты нейтрализации первой и второй аминогрупп некоторых ароматических диаминов и константы их ионизации. Как видно, отношения теплот нейтрализации и констант ионизации хорошо коррелируют между собой; примерно в такой же последовательности изменяется и реакционная способность первой и второй аминогрупп в приведенном ряду диаминов.

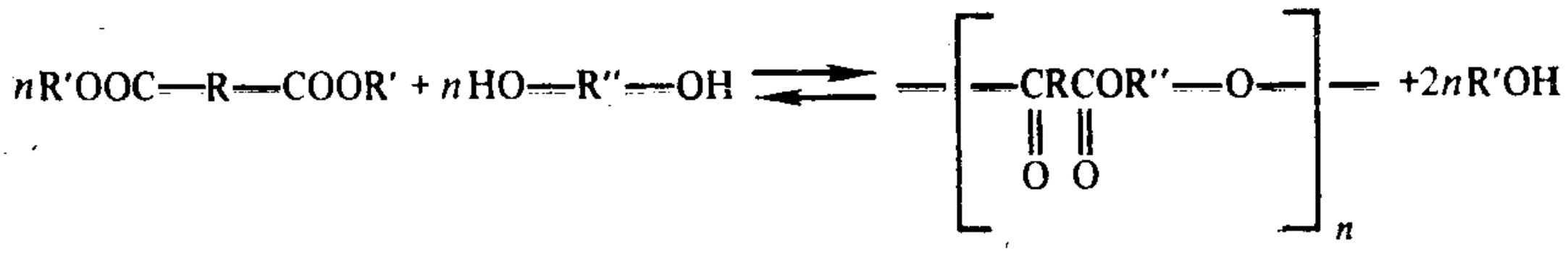
Таблица IV-3. Теплоты образования хлоргидратов соляной кислоты с первой (Q_1) и второй (Q_2) аминогруппами в некоторых ароматических диаминах

Диамин	Q_1, кДж/моль	Q_2, кДж/моль	$\frac{Q_1}{Q_2}$	Константа ионизации		$\frac{pK_{a_1}}{pK_{a_2}}$
				pK_{a_1}	pK_{a_2}	
	91,9	54,1	1,70	6,08	3,29	1,85
	76,8	50,7	1,50	4,88	2,65	1,80
	74,8	66,8	1,12	5,30	4,20	1,26
	71,4	70,6	1,00	4,70	4,60	1,00

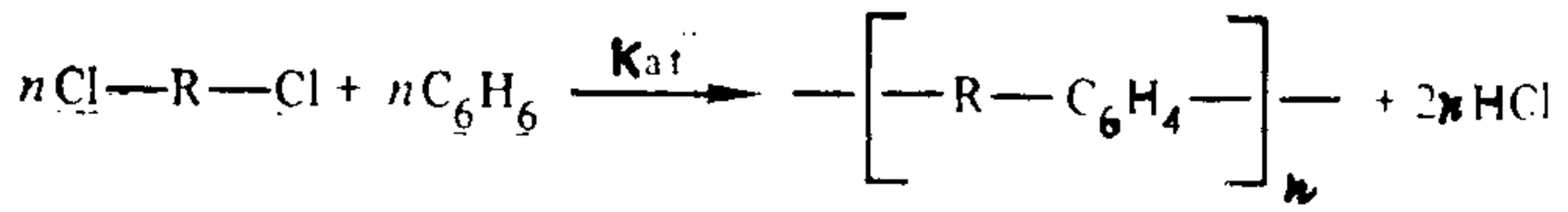
§ 2. Типы и характер реакций поликонденсации

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

Каждый тип реакций поликонденсации подразделяют с учетом специфики протекающих превращений; например, процессы полизамещения включают реакции полиэтерификации [см. реакции (IV-12), (IV-6)], полипереэтерификации



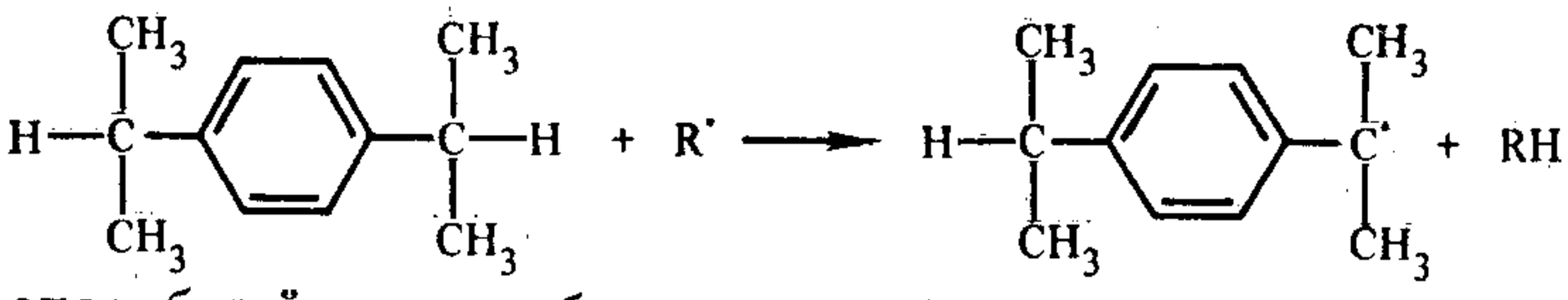
полиамидирования [реакции (IV-5), (IV-11) и (IV-13)], полиалкилирования



полиаминирования, полимидизации [схема (IV-9)] и др.

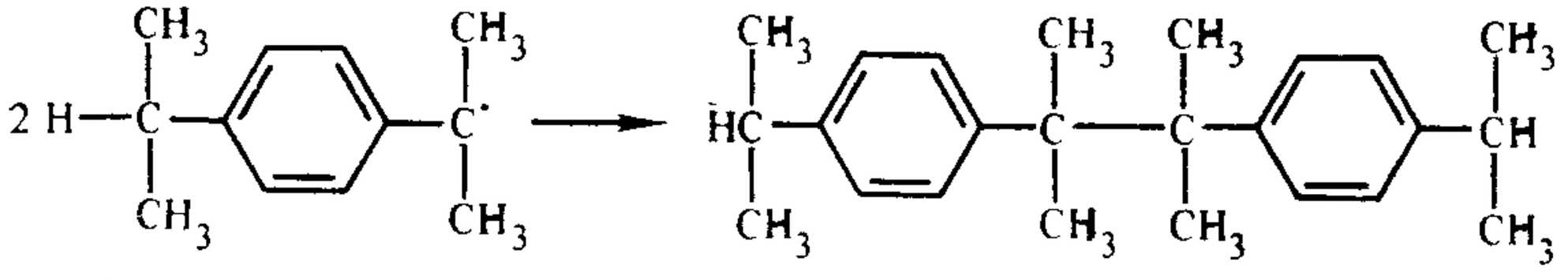
Кроме типичных реакций полиприсоединения [см. (IV-3) и (IV-4)] можно указать также на процесс образования полиамидокислот при взаимодействии диангидридов тетракарбоновых кислот с диаминами (первая стадия синтеза полиимидов) — схема (IV-8).

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



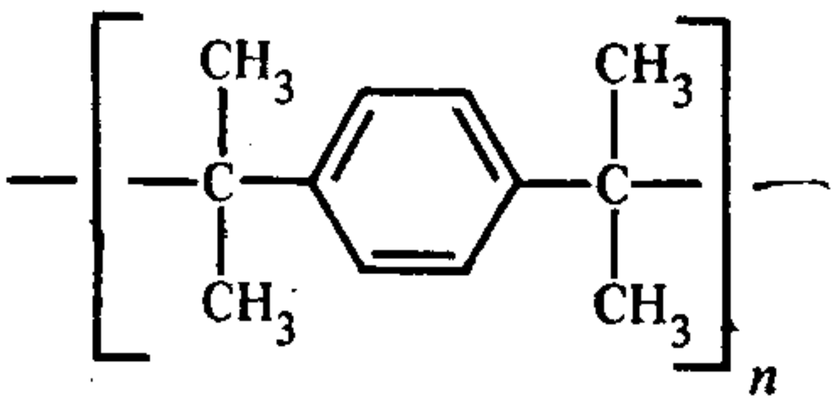
(IV–14)

способный к рекомбинации:

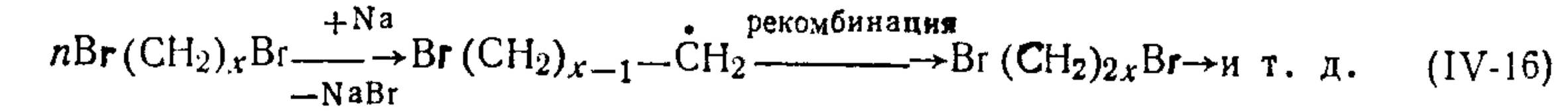


(IV–15)

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



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

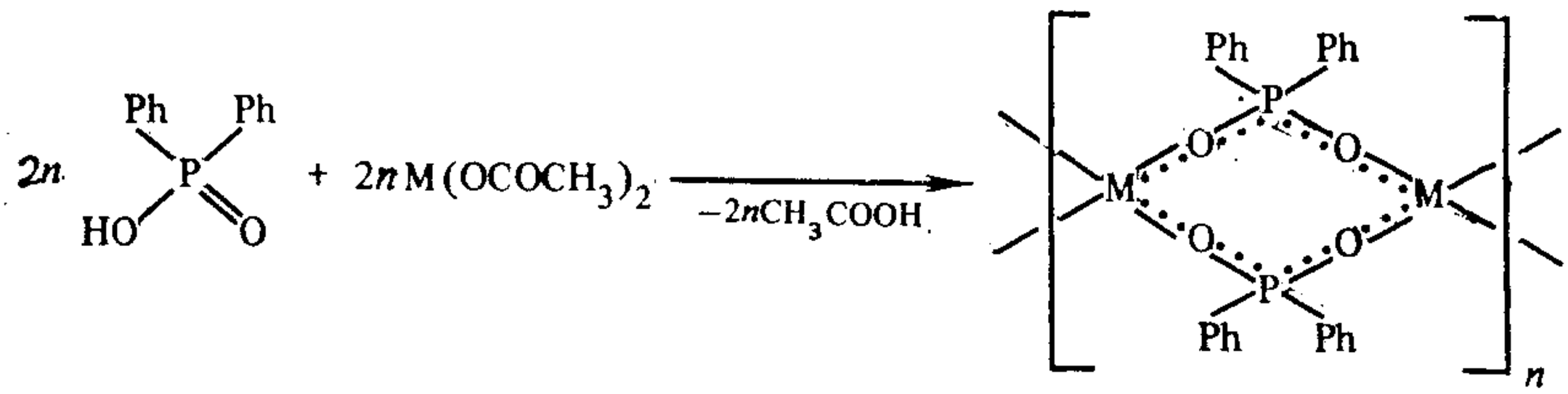


(IV-16)

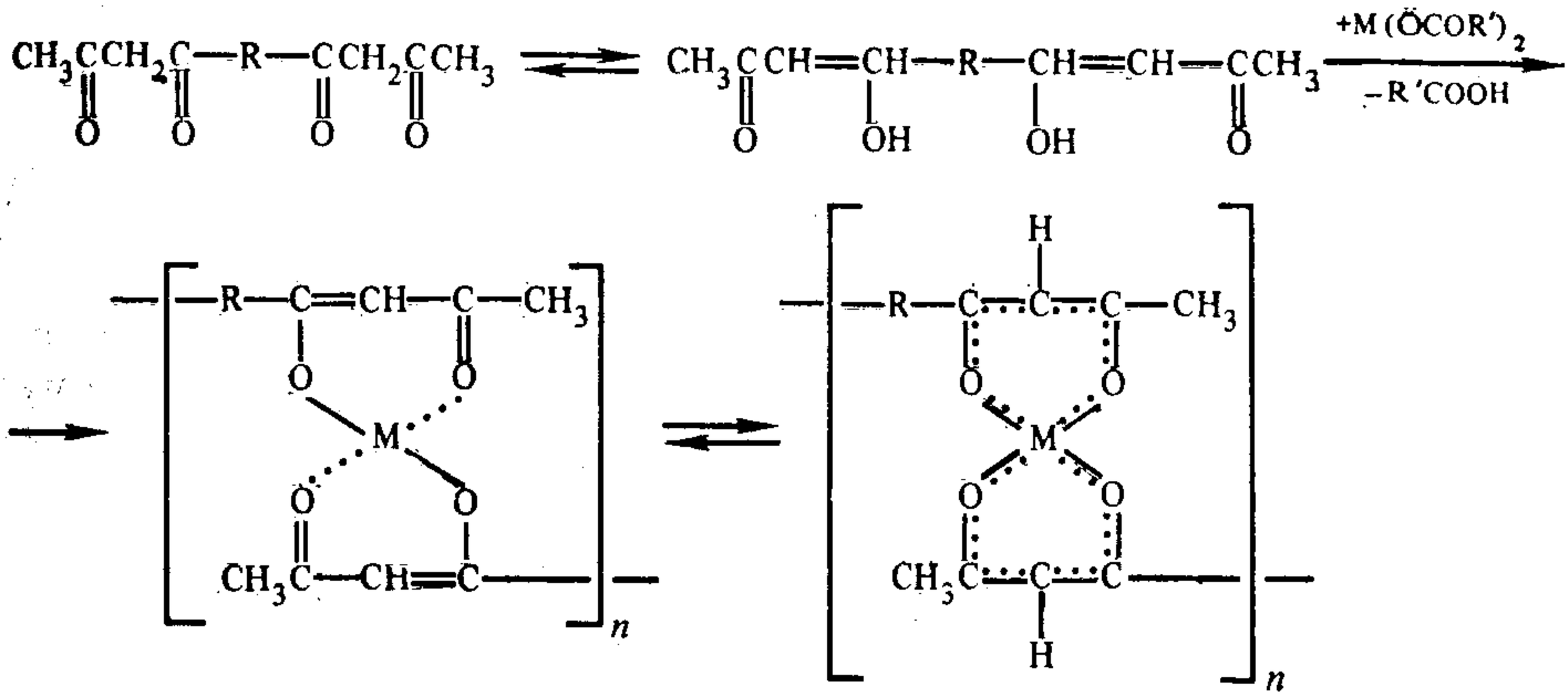
Эта реакция также является типичной полирекомбинацией, при этом генерация радикалов происходит за счет взаимодействия концевых C—Br связей с натрием.

Поликоординация, используемая для синтеза полимеров клешневидной (хелатной) структуры, обычно сопровождается и процес-

сами замещения. Так, при взаимодействии дифенилфосфоновой кислоты с диацетатами металлов $M(OCOCH_3)_2$ выделяется уксусная кислота и образуются полимеры мостиковой структуры с «выравненными» связями между центральным атомом P и атомами кислорода:



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



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

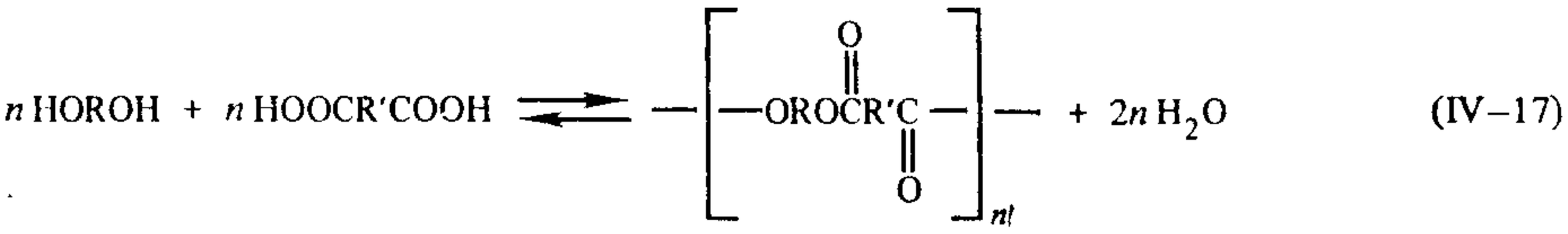
Равновесие в поликонденсационных процессах. Как и любой химический процесс, поликонденсация, представленная в общем виде уравнением

$$n(a-A-a)+n(b-B-b)\underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}}-[-A-B-]_n-+2nab,$$

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

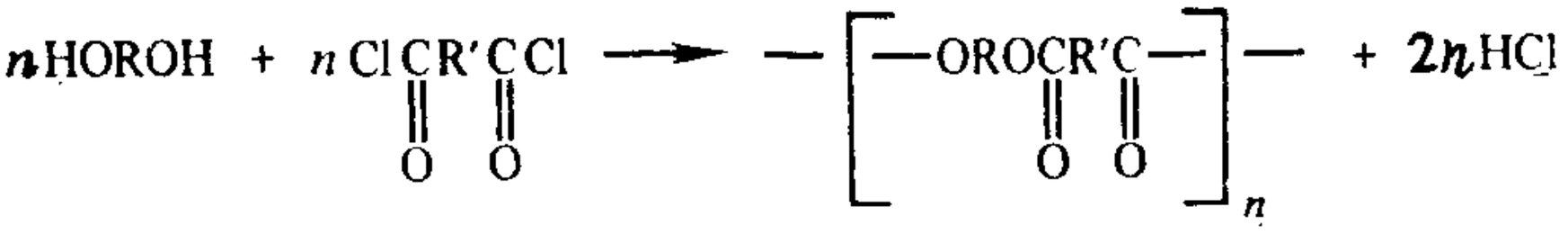
$$K_p=\frac{k_1}{k_2}.$$

В принципе поликонденсация может быть как обратимой



(IV–17)

так и необратимой



(IV–18)

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

В равновесном состоянии константу равновесия K_p можно выразить через равновесные концентрации составляющих реагентов, намер, для реакции (IV-17)

$$K_p = \frac{[-COO^-]\,[H_2O]}{[OH]\,[COOH]}\,. \qquad \text{(IV-19)}$$

Если выразить долю прореагировавших функциональных групп (OH и COOH в рассматриваемом примере) через x и принять, что константы равновесия на всех этапах процесса одинаковы, то уравнение (IV-19) можно переписать в виде

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

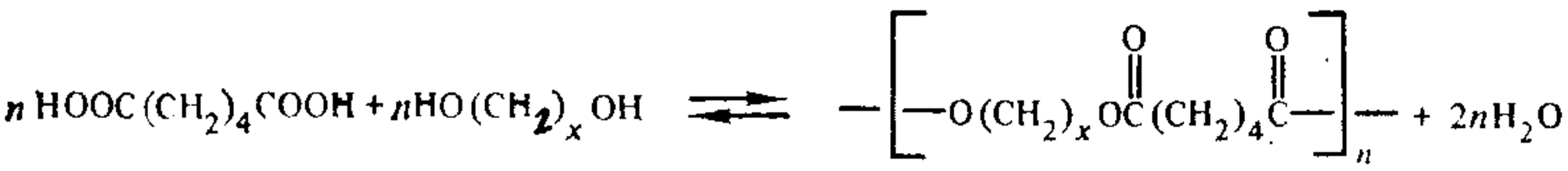
где x_p — завершенность процесса в состоянии равновесия.

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

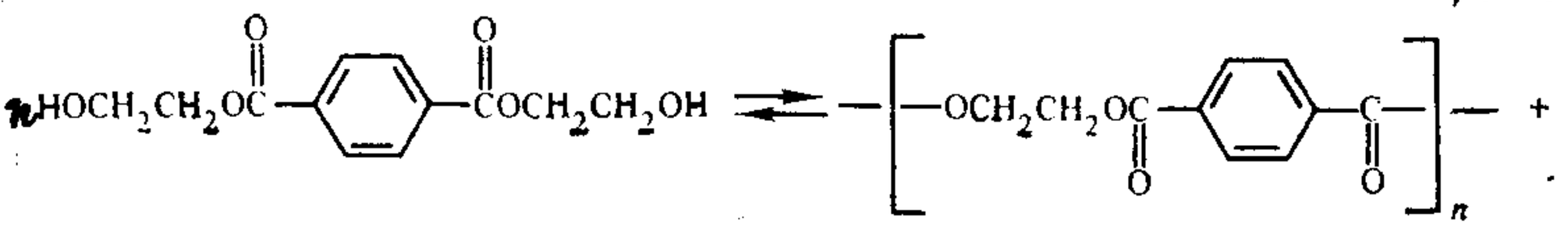
$$K_p = \frac{1}{(1 - x_p)^2} \text{ и далее } x_p = 1 - \frac{1}{K_p^{0,5}}\,. \qquad \text{(IV-20)}$$

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

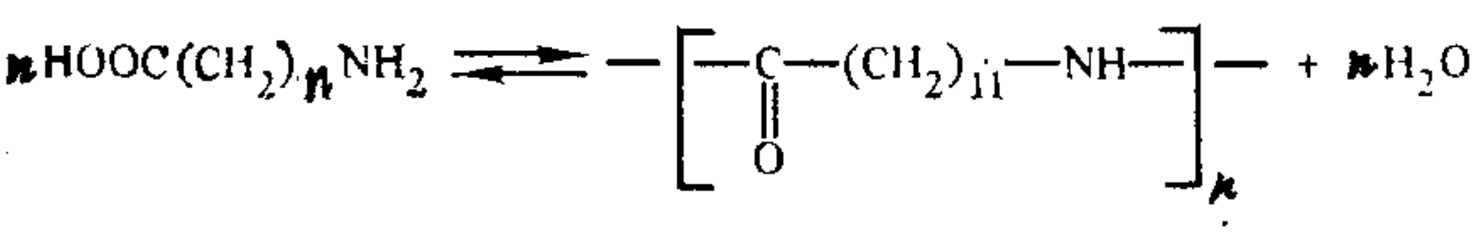
Обратимые реакции: K_p



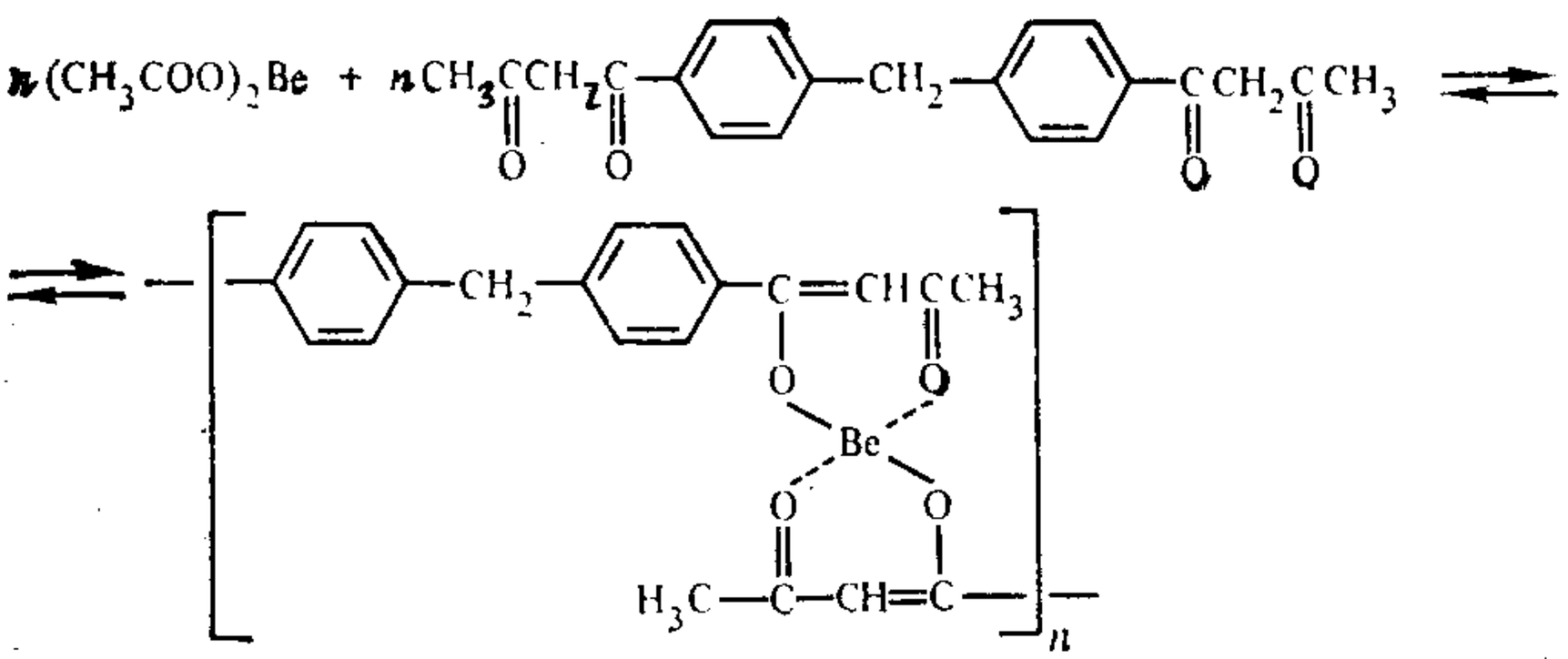
5,5–6,5



4,9

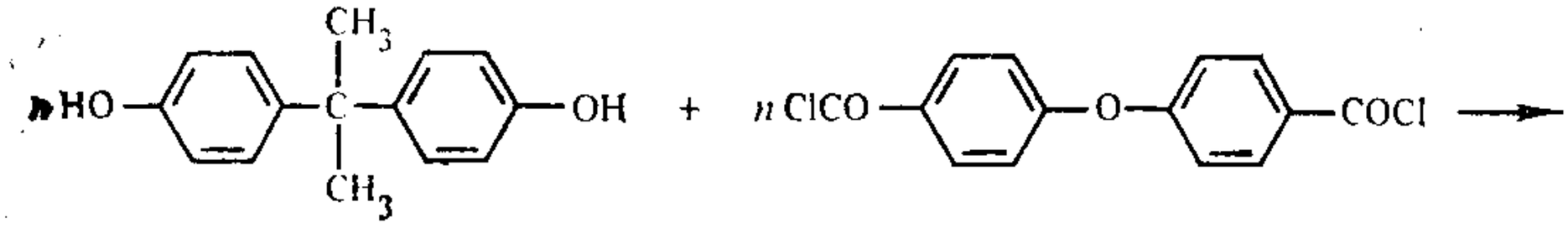


8,9



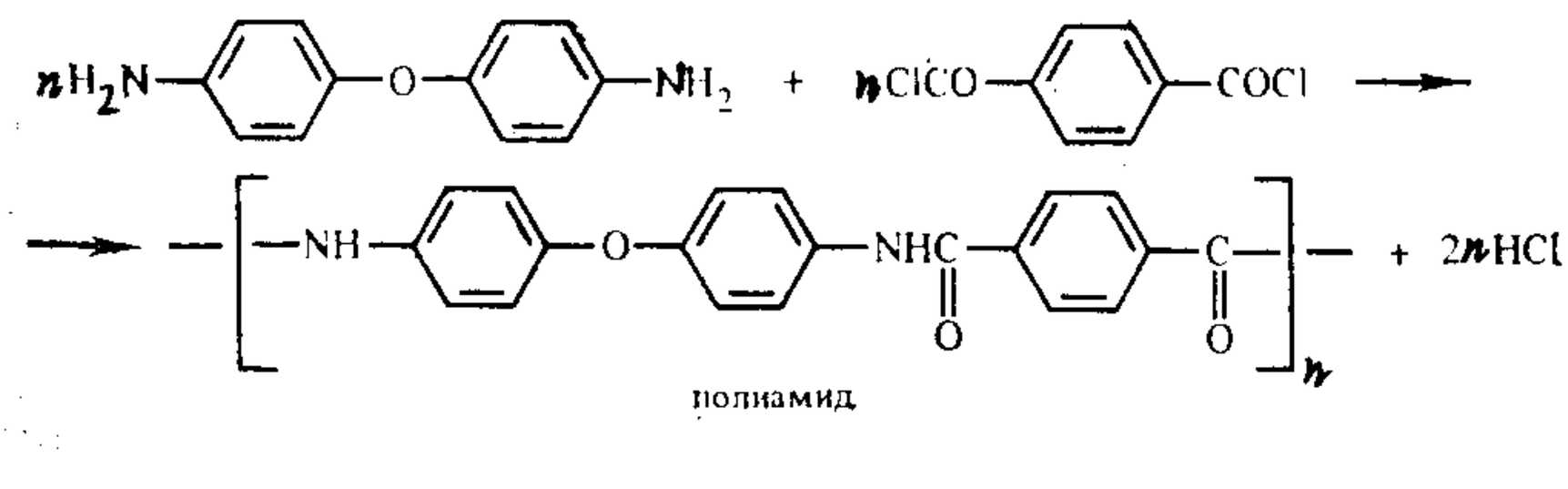
4,0

Необратимые реакции:



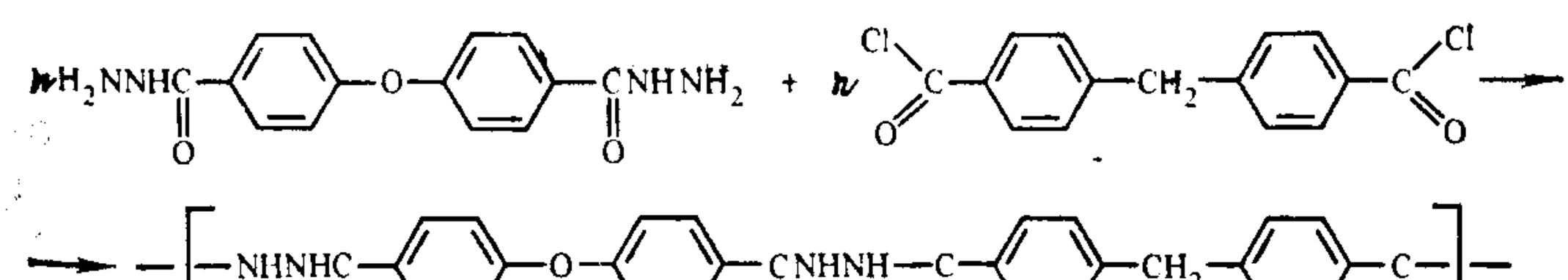
$4{,}7 \cdot 10^3$

полиэфир (полиарилат)



10^5

полиамид



10^{25}

полигидразид

Кроме констант равновесия обратимые и необратимые поликонденсационные процессы значительно различаются по константам скорости, теплот реакции и энергии активации (табл. IV-4): необратимые процессы характеризуются более высокой скоростью, большей теплотой реакции и меньшей энергией активации.

В тех случаях, когда поликонденсация протекает без образования низкомолекулярного продукта, средняя степень полимеризации оказывается связанной с константой равновесия простым соотношением

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

Таблица IV-4. Некоторые термодинамические и кинетические характеристики процессов поликонденсации

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

* В оптимальном для каждого типа реакций интервале температур.

а в случае выделения низкомолекулярного продукта Z

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

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

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

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

Глава 10

СТАДИИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

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

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

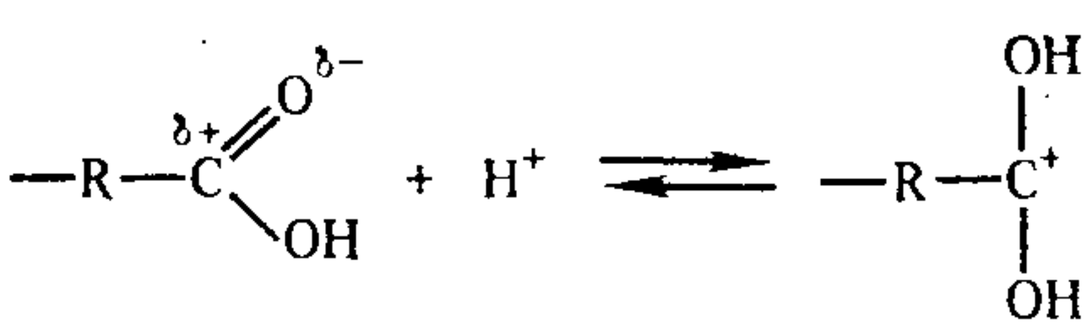
§ 1. Образование реакционных центров

При использовании многих мономеров с OH-, COOH-, ROCO-, ClCO-, H_2N-, HS- и другими функциональными группами (см. табл. IV-1) реакционные центры уже имеются в составе указанных функциональных групп (например, атомы H в OH-, COOH- и H_2N-группах) и возможность их взаимодействия определяется лишь условиями — температурой, наличием катализатора и др.

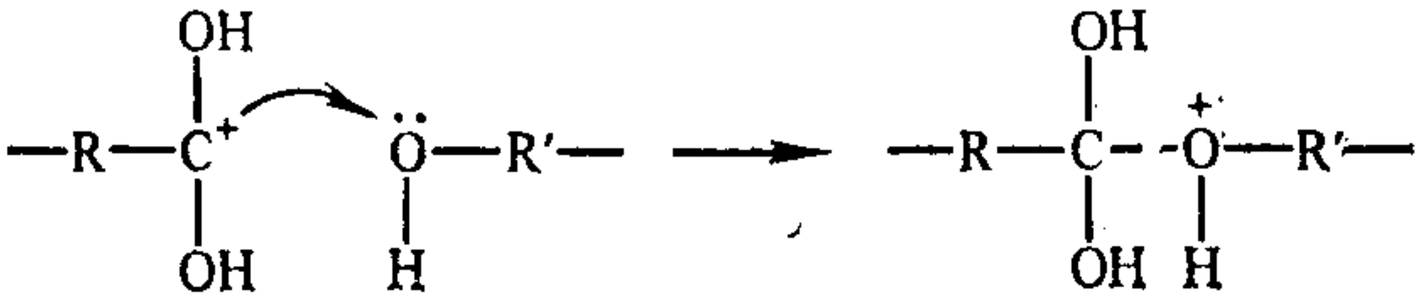
Большинство поликонденсационных процессов являются каталитическими; катализатором в них является или один из исходных компонентов (например, дикарбоновая кислота), или специально вводимые вещества. По механизму действия катализаторов или инициаторов (механизму образования активных центров) В. В. Коршак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

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

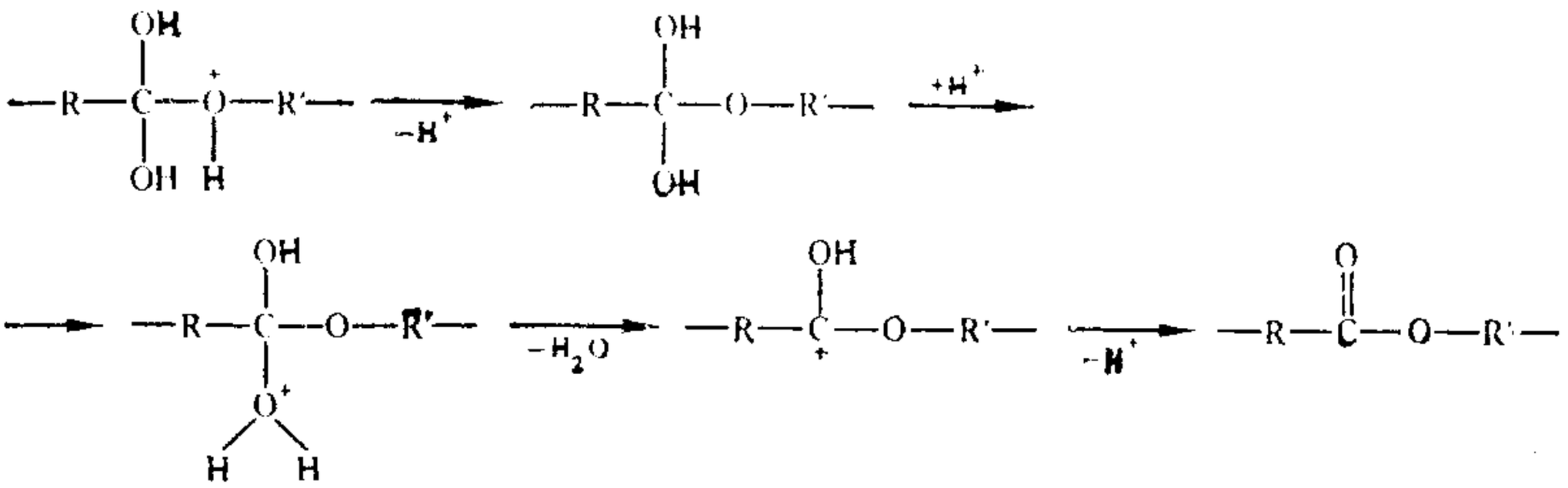
Примером поликонденсации, протекающей по катионному механизму, могут быть реакции полиэтерификации и полиамидирования. Механизм реакции дикарбоновых кислот с гликолями, катализируемой протонами (их источником может быть как исходная дикарбоновая кислота, так и специально вводимая органическая или неорганическая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



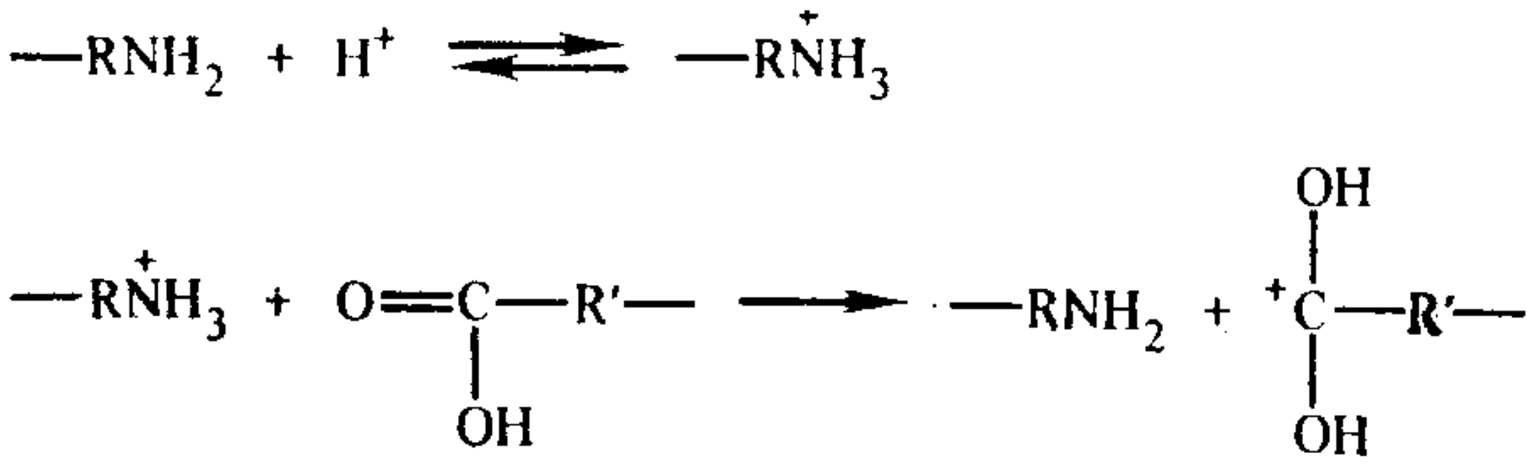
и последующую атаку ионом карбония OH-группы гликоля:



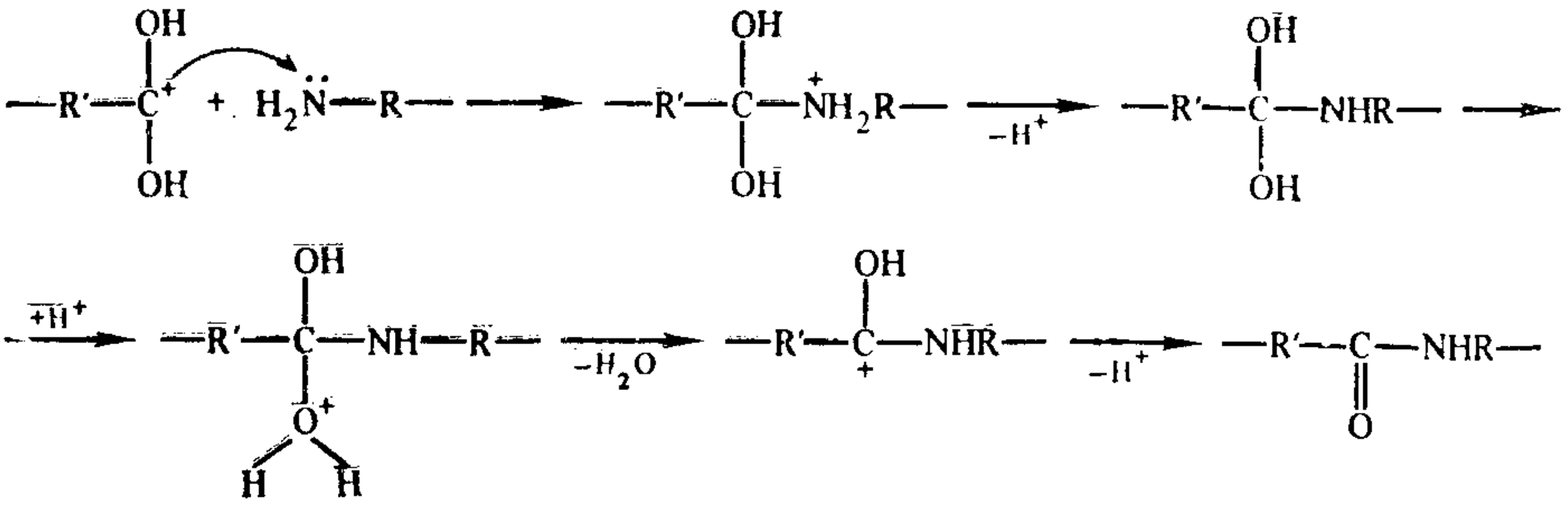
Оксониевый катион стабилизируется элюминированием протона, который, присоединяясь к одной из ОН-групп, способствует последующему отщеплению воды:



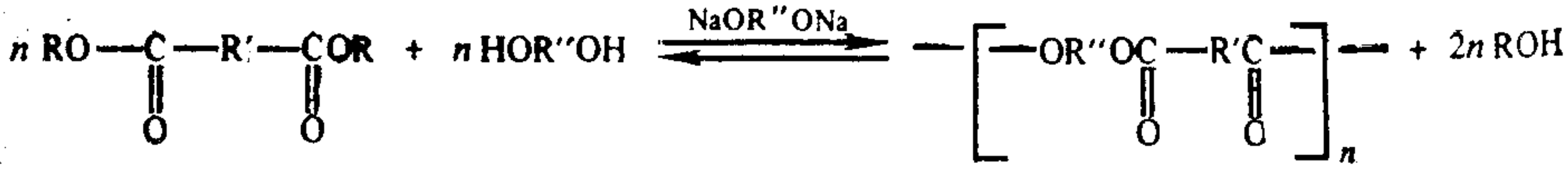
В случае полиамидирования процесс начинается с протонирования аминогруппы исходного мономера и взаимодействия образовавшегося аммонийного катиона с карбоксильной группой:



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

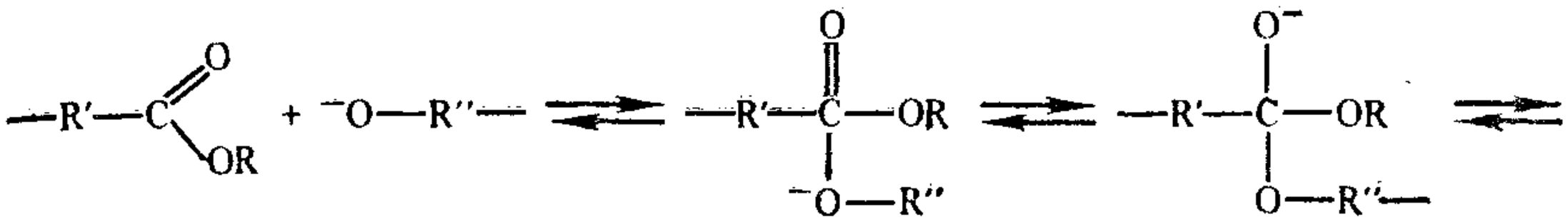


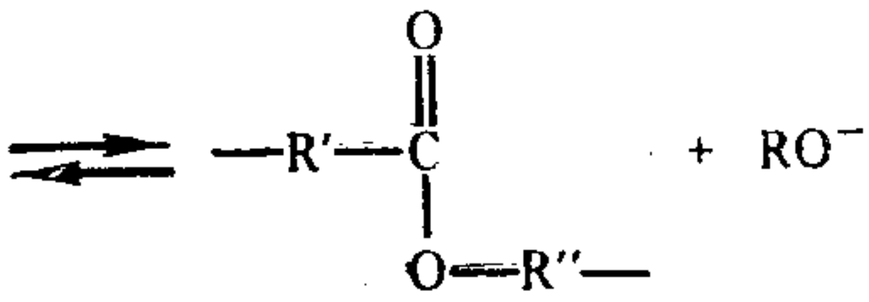
Примером анионной поликонденсации является катализируемая гликолятами щелочных металлов полипереэтерификация эфиров дикарбоновых кислот гликолями:



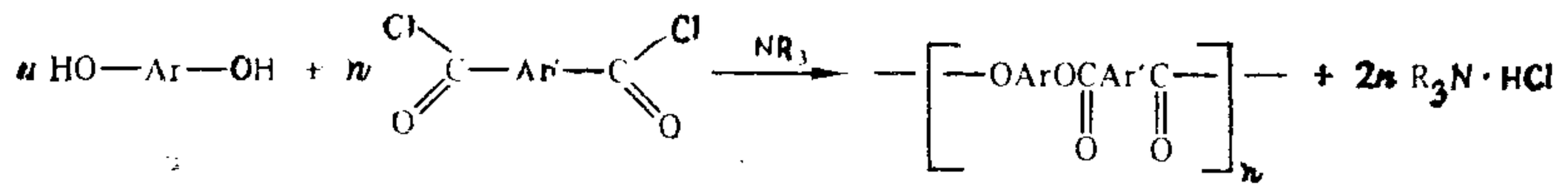
Образование активного центра в этом случае связано с атакой гликолевого аниона на атом углерода карбонильной группы и обра-

зованием оксониевого аниона, превращение которого с элиминированием аниона RO^- приводит к образованию межзвенной связи между реагирующими олигомерами:

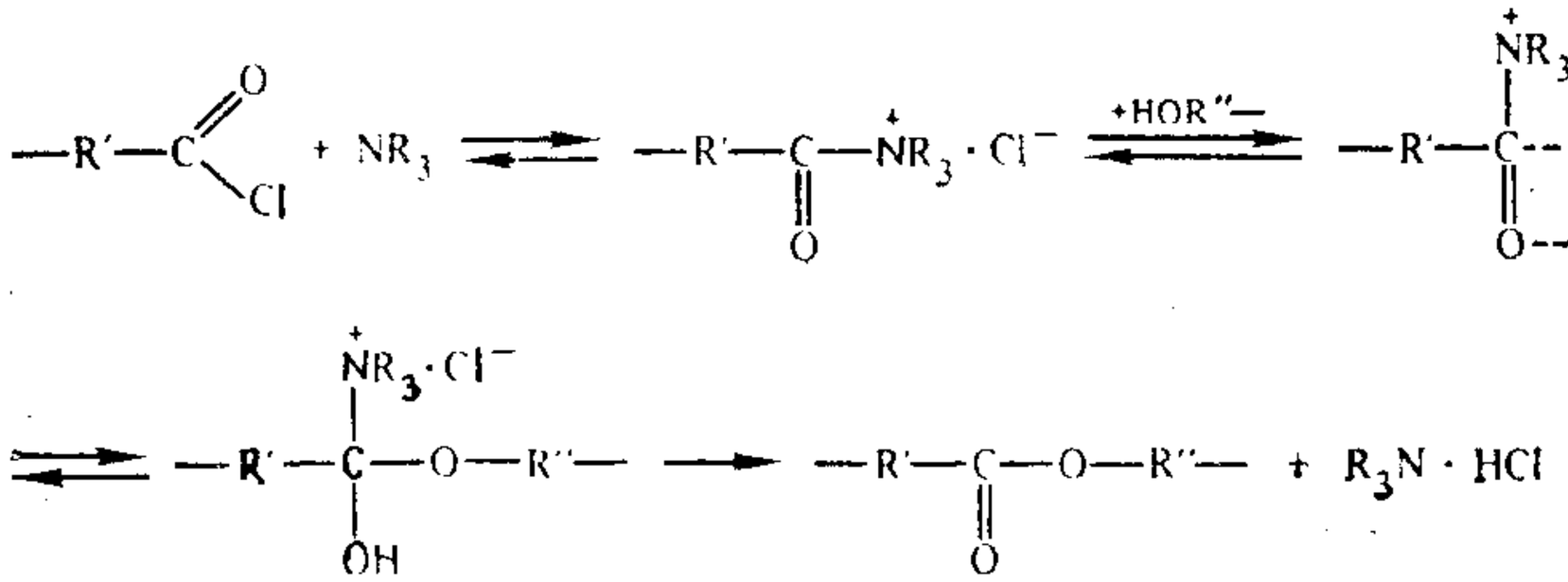




Ионно-координационный механизм характерен для процессов поликонденсации дихлорангидридов дикарбоновых кислот с бисфенолами в присутствии третичных аминов (синтез полиарилатов):



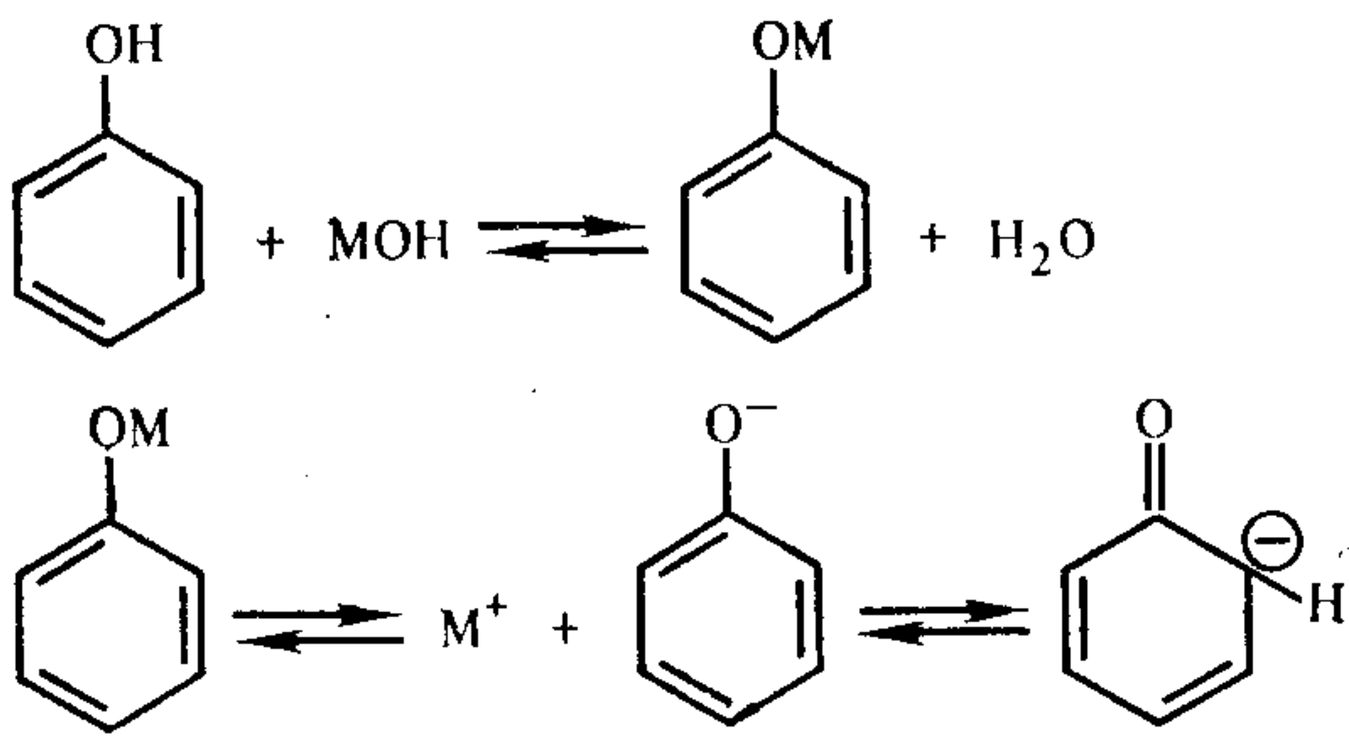
Формирование активных центров в этом случае связано с образованием ионной связи между молекулой третичного амина и хлорангидридной группой, последующей координацией соли с молекулой бисфенола и превращениями по схеме:



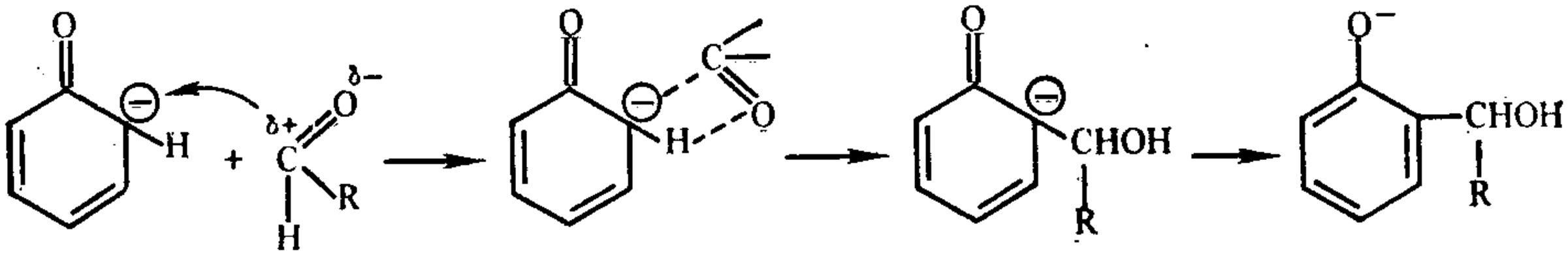
Во всех рассмотренных выше случаях функциональные группы в исходных мономерах присутствовали заранее и катализ процесса заключался лишь в переводе их в активное для данного взаимодействия состояние. Однако во многих случаях функциональные группы формируются непосредственно в поликонденсационном процессе.

Типичными примерами являются реакции образования радикалов в процессах полирекомбинации [см. схемы (IV-14) и (IV-16)]: активные радикальные центры образуются непосредственно в процессе поликонденсации. Такая же ситуация характерна и для процессов образования фенолоформальдегидных полимеров [схема (IV-10)], а также мочевино-, меламино- и анилино-альдегидных олигомеров.

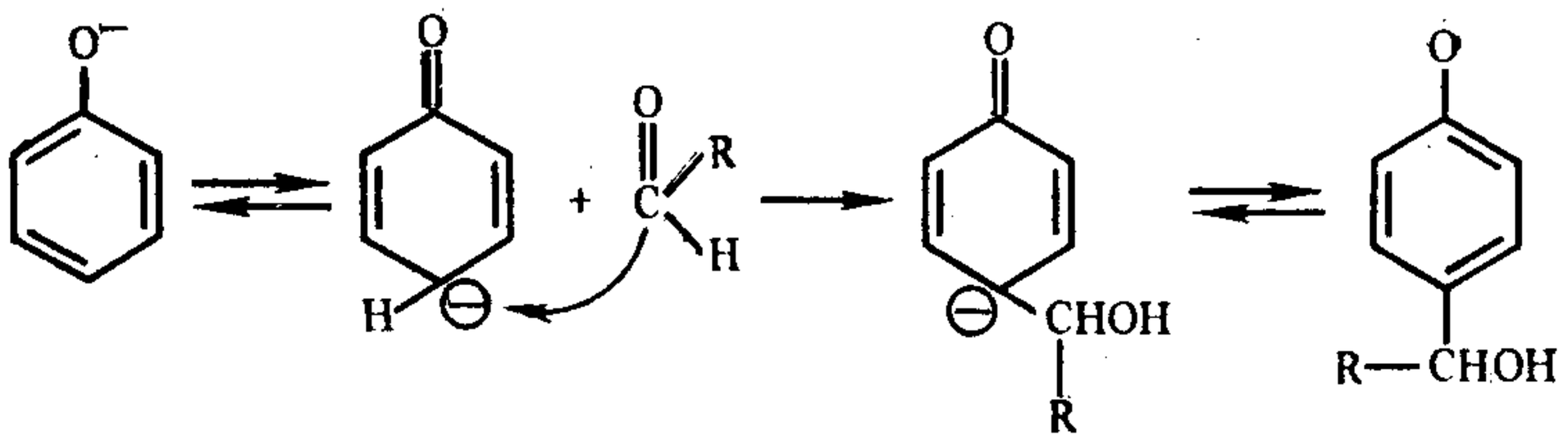
Поликонденсация фенолов с альдегидами активно протекает в присутствии ионных катализаторов — кислот, щелочей, солей органических оснований. Особенно активными являются щелочные катализаторы, в присутствии которых образуется феноксидный анион

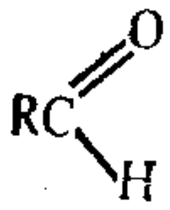


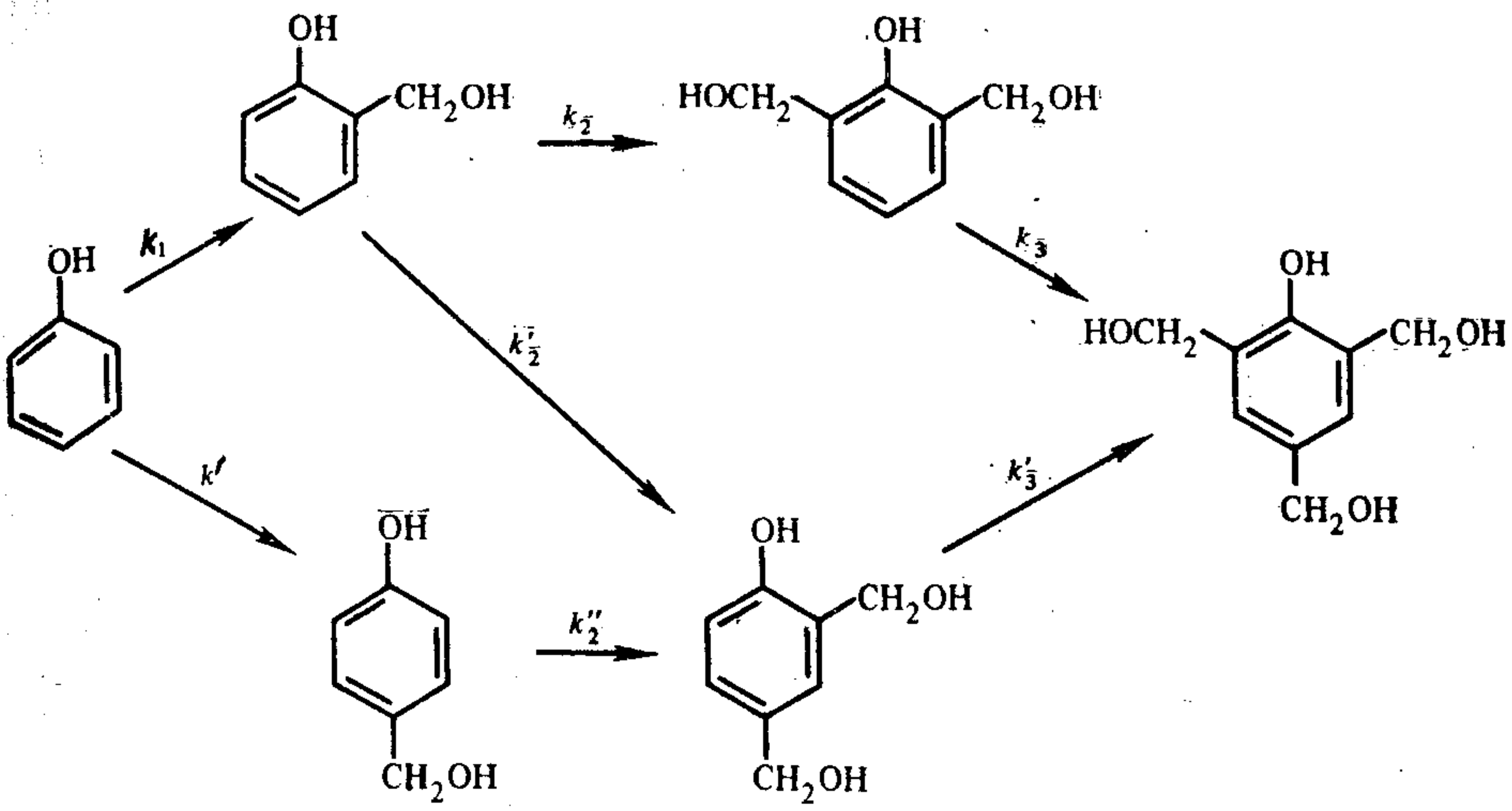
(M — атом щелочного металла), способный к перераспределению электронной плотности в ядре с локализацией ее в орто-положении, которое и атакуется молекулой альдегида RCOH:



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



При избытке альдегида происходит дальнейшее замещение атомов водорода в цикле *о-* или *п*-метилолфенолов. Схема возможных превращений при образовании триметилолфенола (в  радикал R=H) дана ниже:

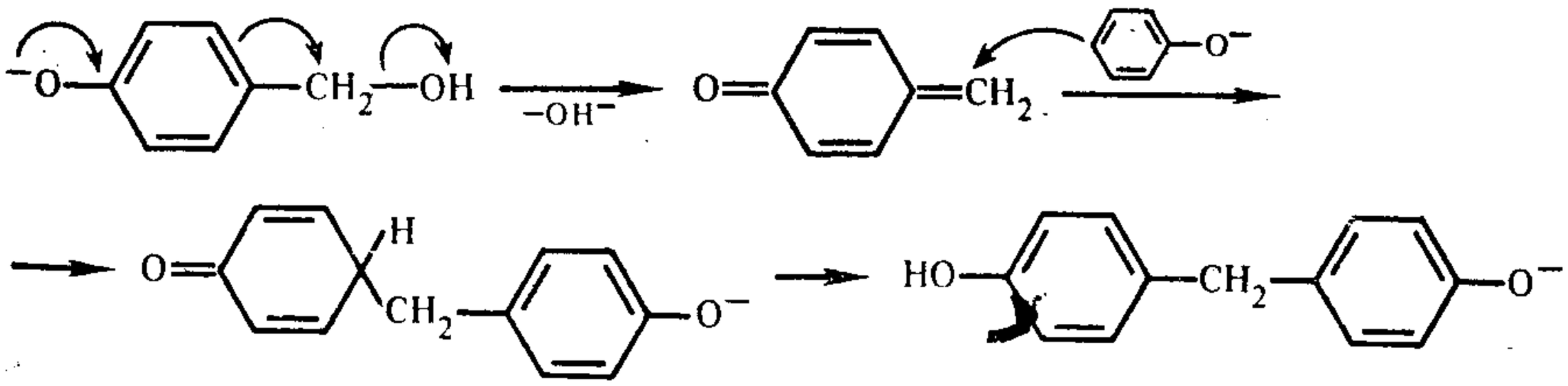


Приведенные значения констант скорости указанных реакций (при 30°) свидетельствуют о существенной разнице в реакционной способности атомов H в разных положениях фенольного кольца:

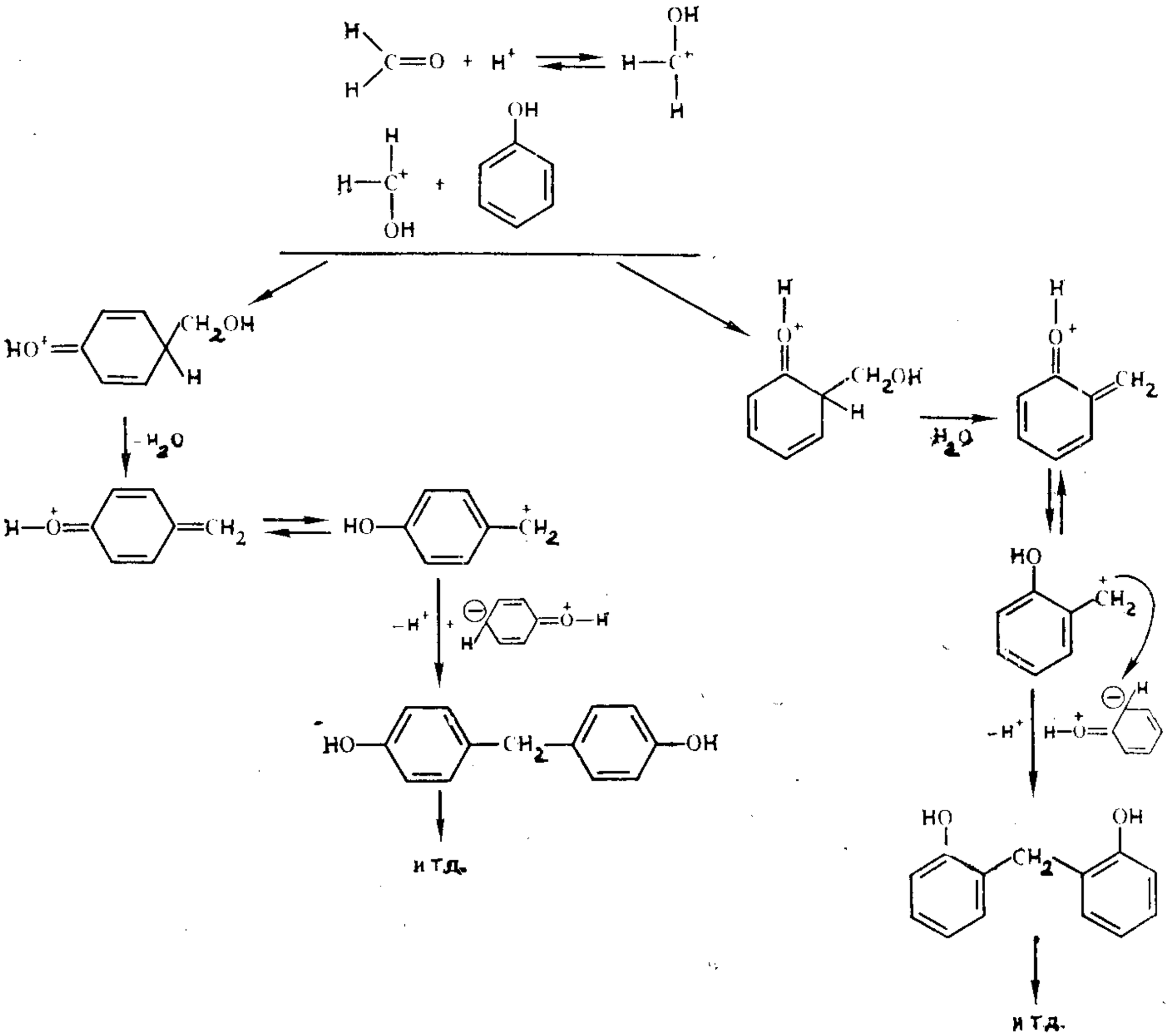
Константа	k_1	k_1'	k_2	k_2'	k_2''	k_3	k_3'
Значения констант $k \cdot 10^6$, л/(моль·с)	5,3	6,2	8,7	7,3	3,8	42,0	9,1

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

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

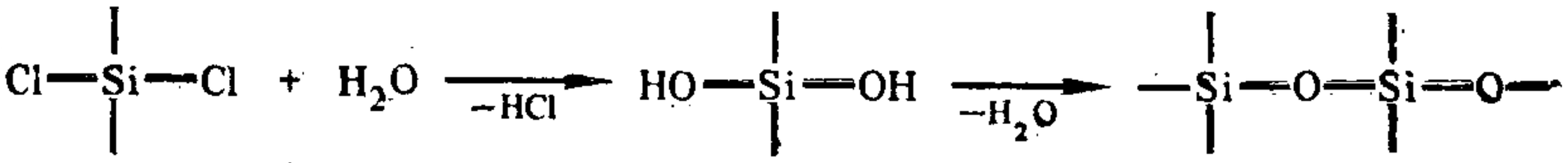


В присутствии кислотных катализаторов происходит протонирование альдегида и атака карбкатиона в орто- или пара-положение цикла по отношению к фенольному гидроксилу (дана схема для реакции фенола с формальдегидом):



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

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



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

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

§ 2. Стадия образования цепных молекул при поликонденсации

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

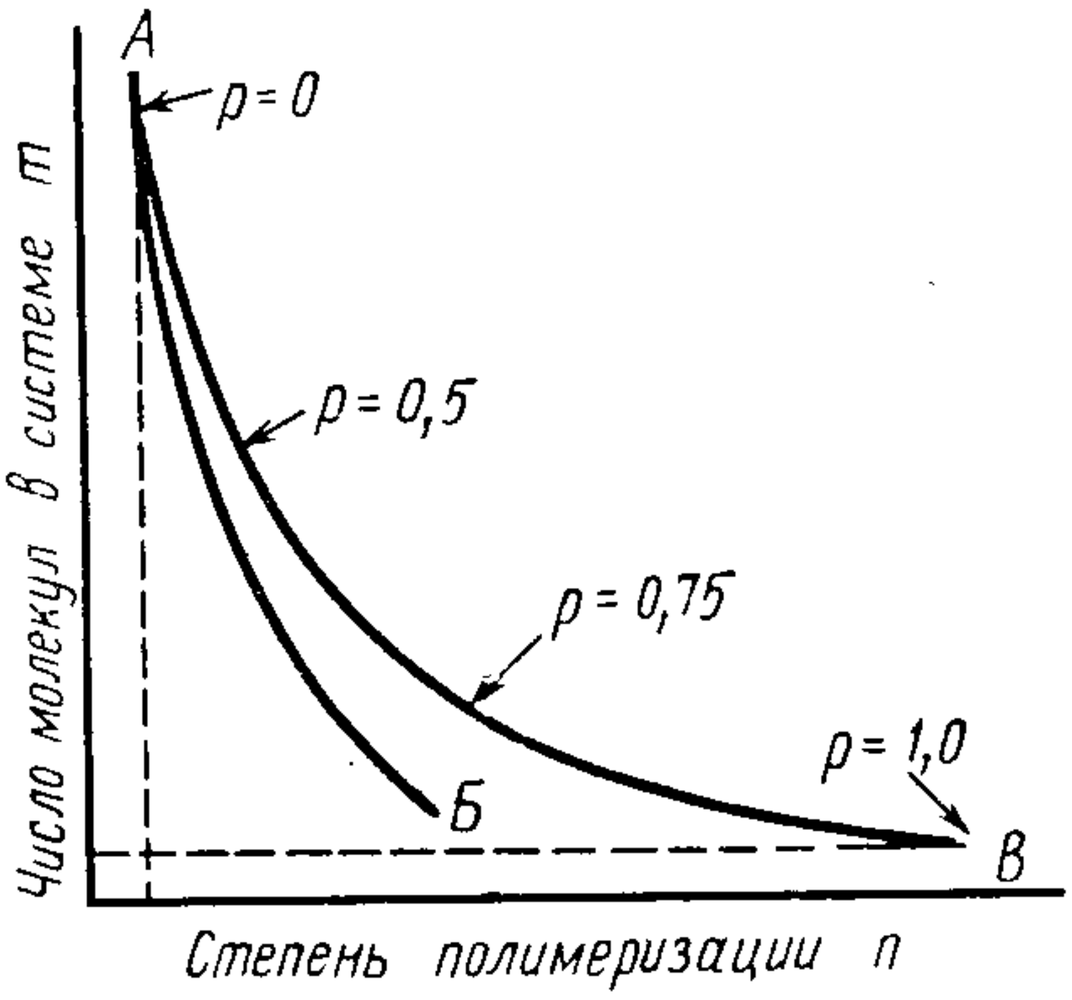


Рис. IV-2. Взаимосвязь между числом молекул в системе m и степенью их полимеризации n:
АВ — поликонденсация удвоением;
АБ — поликонденсация в реальных системах

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

Увеличение длины цепей при поликонденсации на стадии роста происходит за счет уменьшения числа реакционных центров и, соответственно, уменьшения числа молекул в системе (рис. IV-2).

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

Величина p — доля прореагировавших реакционных центров

$$p = \frac{N_0 - N_t}{N_0}, \qquad \text{(IV-21)}$$

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

Для бифункциональных мономеров типа a—b $N_0 = m_0$, где m_0 — исходное число молекул мономера. Перепишем (IV-21) в виде

$$N_t = N_0(1 - p). \qquad \text{(IV-22)}$$

Величина $p_м$ выражается долей вступившего в реакцию мономера:

$$p_м = \frac{m_0 - m_t}{m_0}. \qquad \text{(IV-23)}$$

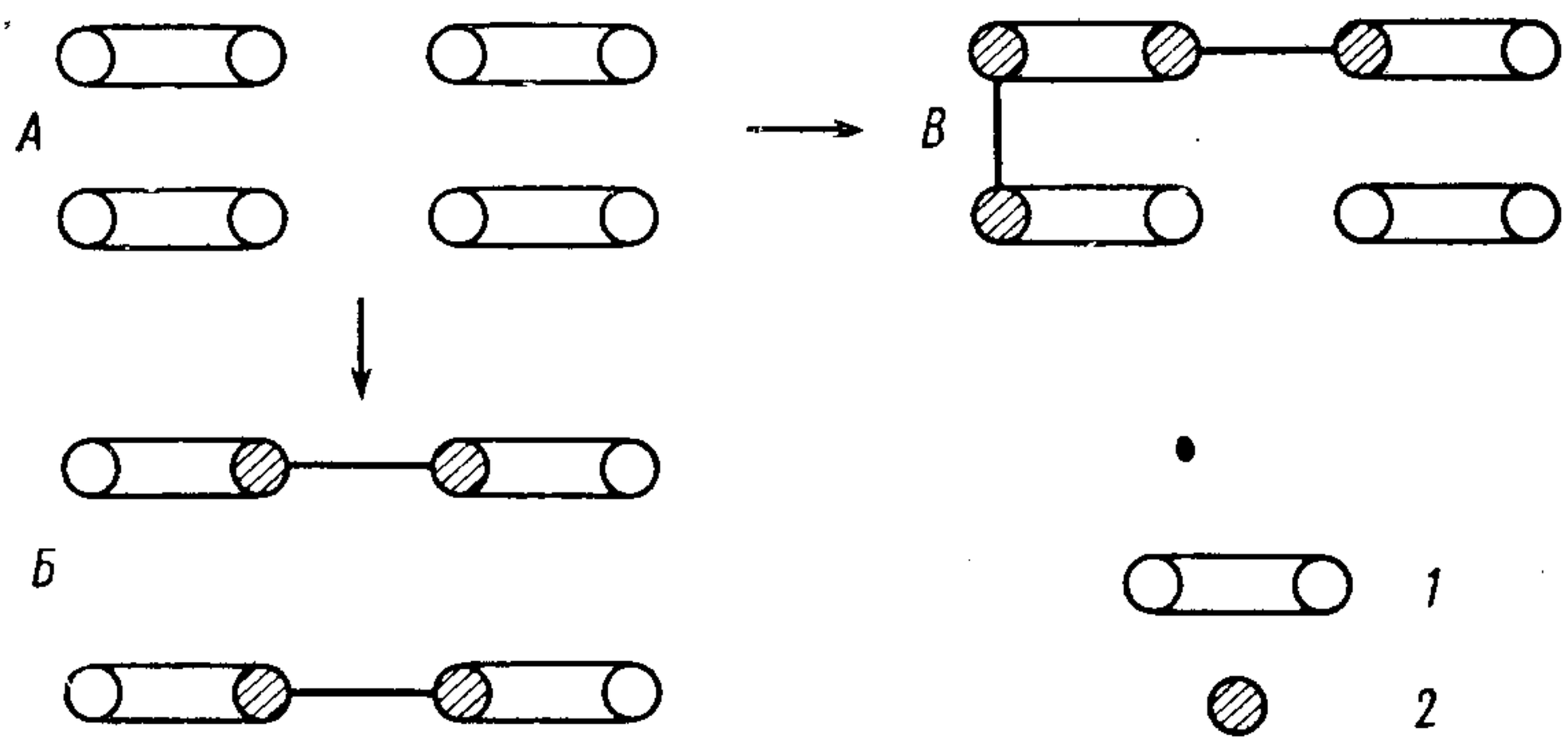


Рис. IV-3. Условный пример различия между глубиной превращения реакционных центров p и глубиной превращения по мономеру $p_м$:

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

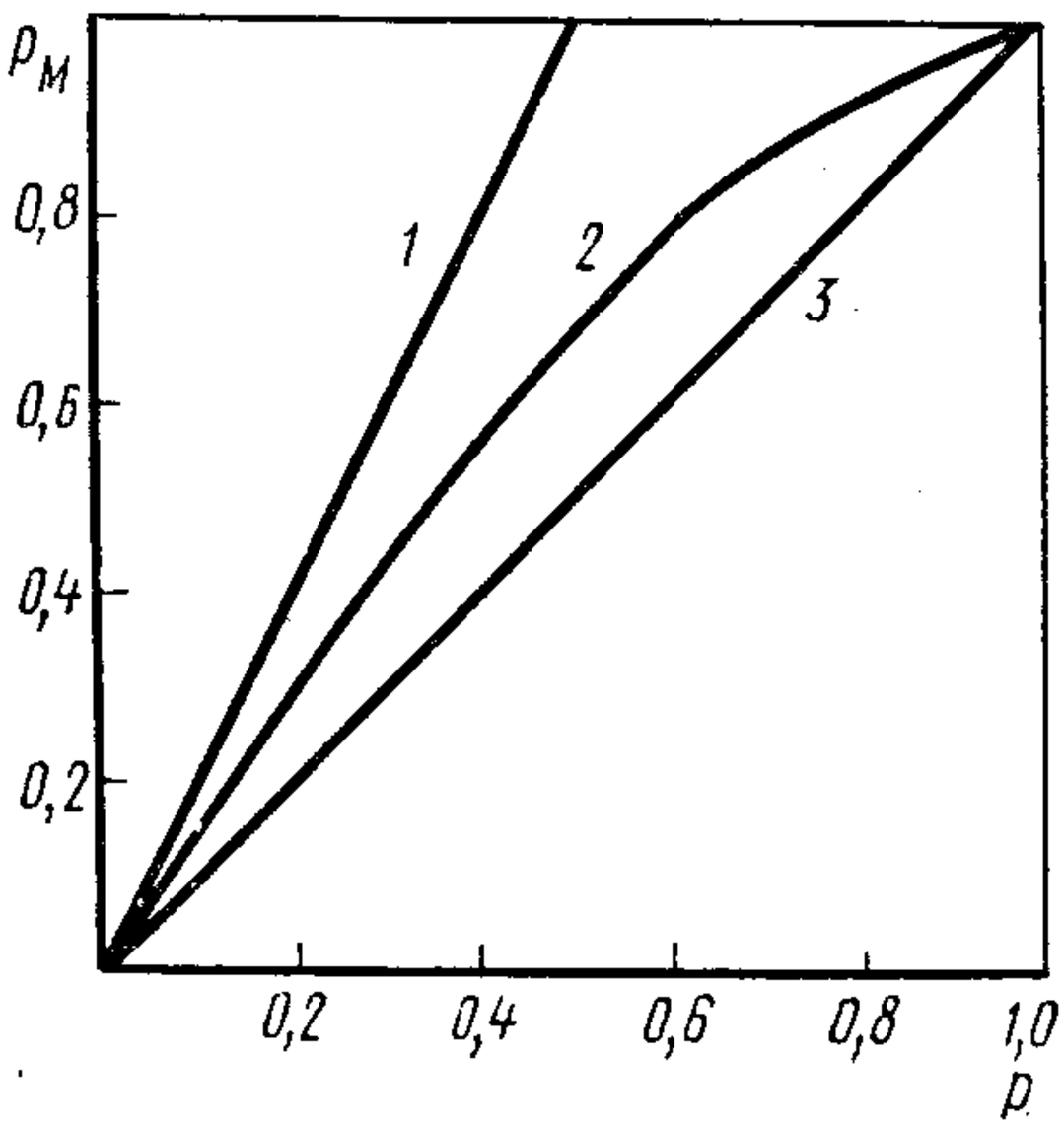
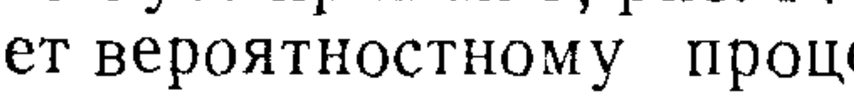
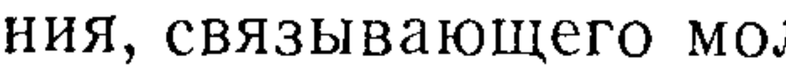
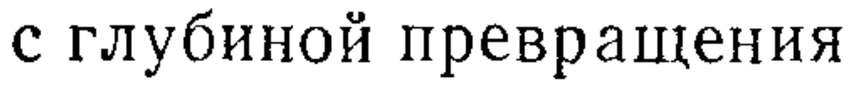
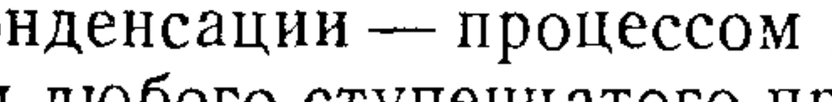


Рис. IV-4. Взаимосвязь между глубиной превращения по мономеру $p_м$ и глубиной превращения по функциональным группам p для процессов:

1 — поликонденсация удвоением; *2* — статистическая поликонденсация; *3* — цепная полимеризация

Как видно из рис. IV-3 и IV-4, одному и тому же значению p могут соответствовать разные величины $p_м$. Так, 50%-ной степени завершенности процесса по функциональным группам ($p=0{,}5$) соответствует различная глубина превращения по мономеру (рис. IV-3): в случае попарного взаимодействия четырех молекул мономера при поликонденсации удвоением (дубликацией) $p_м=1$, а при образовании тримера и мономера $p_м=0{,}75$.

Таблица IV-5. Поликонденсация удвоением (дубликацией)

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

* Кружок обозначает молекулу бифункционального мономера, линия между кружками — образовавшуюся межзвенную связь.

В реальных системах существует различное соотношение между p и $p_м$ (рис. IV-4). При поликонденсации удвоением мономер исчерпывается уже при $p=0{,}5$. Цепному процессу полимерообразования соответствует прямая *3*, рис. IV-4: для этого случая $p=p_м$. Кривая *2* отвечает вероятностному процессу поликонденсации. Для вывода уравнения, связывающего молекулярную массу (степень полимеризации) с глубиной превращения, пользуются упрощенной моделью поликонденсации — процессом дубликации (табл. IV-5).

Для любого ступенчатого процесса образования линейного полимера справедливо соотношение

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

Число образовавшихся линейных макромолекул (рассматриваем поликонденсацию бифункционального мономера) равно числу концевых групп, деленному на два (см. табл. IV-5): $a=N_t/2$. Заменив в последнем выражении N_t на его значение из (IV-22), получим

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

а для степени полимеризации n

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

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

$$\bar{n} = \frac{1}{1-p}. \qquad \text{(IV-24)}$$

Это уравнение впервые было получено Карозерсом и носит его имя. Уравнение (IV-24) часто представляют в виде

$$\frac{1}{\bar{n}} = (1-p), \qquad \text{(IV-25)}$$

который непосредственно следует и из двух последних граф табл. IV-5. В координатах $1/n$ — степень превращения уравнение (IV-25) выражается прямой линией (рис. IV-5, прямая *2*), в то время как графическое изображение зависимости (IV-24) ясно показывает такую характерную особенность поликонденсации, как резкое нарастание молекулярной массы на завершающих этапах процесса (рис. IV-5, кривая *1*). Уравнения (IV-24) и (IV-25), несмотря на положенные в их основу допущения о дубликационном характере процесса, являются общими для всех процессов поликонденсации независимо от их механизма (ионные, радикальные и др.).

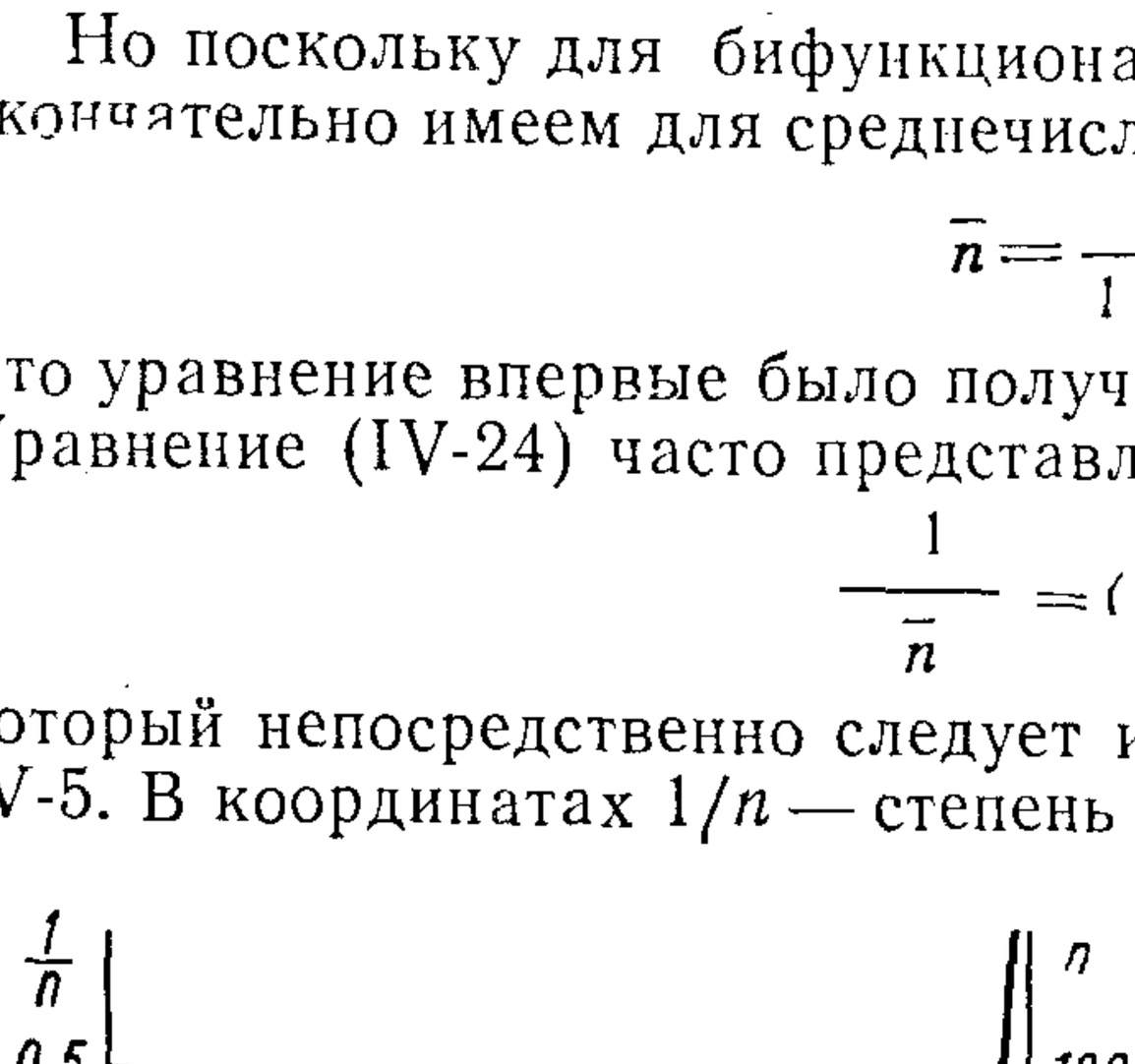


Рис. IV-5. Зависимость степени поликонденсации (*1*) и обратной степени поликонденсации (*2*) от глубины превращения

При нарушении принципа равной реакционной способности функциональных групп (IV-24) и (IV-25) принимают вид

$$\bar{n} = \frac{1}{1-\lambda p} \quad \text{или} \quad \frac{1}{\bar{n}} = 1-\lambda p, \qquad \text{(IV-26)}$$

где λ — коэффициент, учитывающий изменение активности функциональных групп по ходу процесса; увеличению активности олигомеров по сравнению с мономером соответствует $\lambda > 1$, уменьшению — $\lambda < 1$. Последнее выражение может хорошо соответствовать реальным процессам, однако более точным является уравнение

$$\frac{1}{\bar{n}} = 1-\lambda p + C, \qquad \text{(IV-27)}$$

где C — константа.

Уравнения (IV-24)—(IV-27) применимы для поликонденсации, не осложненной диффузионными факторами. При их наличии зависимости между степенью поликонденсации и глубиной превращения будут иными.

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

$$n\mathrm{HO(CH_2)}_m\mathrm{—OH} \rightleftarrows \mathrm{—[—(CH_2)}_m\mathrm{—O—]}_n\mathrm{—} + \mathrm{H_2O}$$

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

$$-\frac{\mathrm{d}[\mathrm{a}]}{\mathrm{d}t} = k[\mathrm{a}]^2, \qquad \text{(IV-28)}$$

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

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

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

Естественно, что уравнение (IV-28) пригодно и для описания гетерополиконденсации равномолярных количеств мономеров a—a и b—b, так как уже на начальных стадиях образуются олигомеры a∼b, аналогичные мономерам a—b.

После интегрирования (IV-28) в форме $\frac{\mathrm{d}[\mathrm{a}]}{a^2} = k\mathrm{d}t$ и замены текущей концентрации функциональных групп на начальную [$a_t = a_0(1-p)$] получим

$$\frac{1}{a_0(1-p)} = kt. \qquad \text{(IV-29)}$$

Выразив с помощью уравнения (IV-24) p через n при $p \to 1$, перепишем (IV-29) в виде

$$\bar{n} = a_0 kt, \qquad \text{(IV-30)}$$

показывающем, что средняя степень полимеризации образующегося при линейной поликонденсации полимера увеличивается во времени с постоянной скоростью. Справедливость зависимости (IV-30) под-

тверждена экспериментально, например, при поликонденсации адипиновой кислоты и этиленгликоля (рис. IV-6). Уравнения (IV-28) и (IV-29) выведены для катализируемой реакции поликонденсации, при этом концентрация катализатора как величина постоянная входит в константу скорости k. Для самокатализируемой реакции (катализатором является один из мономеров, например дикарбоновая кислота) уравнение расхода мономеров примет вид

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

или в интегральной форме

$$\frac{1}{a_0^2(1-p)^2} = kt. \qquad \text{(IV-31)}$$

Молекулярно-массовое распределение в линейной поликонденсации. В отличие от гипотетического варианта поликонденсации удвоением (см. табл. IV-5) в реальных системах в связи с вероятностным характером процесса всегда образуется набор цепных молекул различной длины. Вывод аналитических соотношений, связывающих ММР в процессах линейной поликонденсации с глубиной превращения, был проведен Флори и базируется на следующих предпосылках. Вероятность существования полимерной цепи с $(n-1)$ структурными звеньями эквивалента вероятности существования молекулы с $(n-1)$ прореагировавшими и одной непрореагировавшей функциональной группой. А вероятность реакции функциональной группы за время t есть не что иное, как степень завершенности процесса p. Вероятность того, что $(n-1)$ групп прореагировали, есть произведение $(n-1)$ вероятностей или p^{n-1}. Вероятность того, что функциональная группа не прореагирует, составляет $(1-p)$; следовательно, вероятность существования данной макромолекулы с n структурными звеньями равна

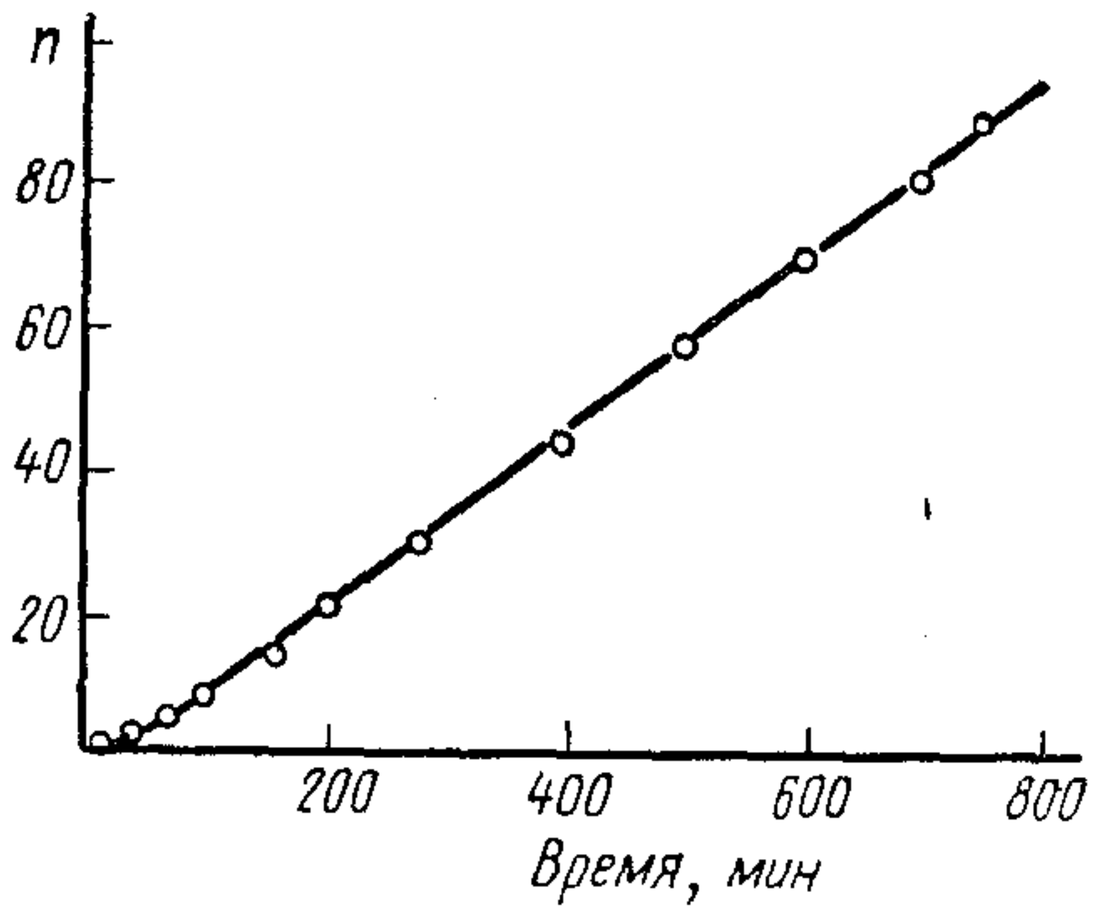


Рис. IV-6. Изменение средней степени полимеризации полимера, образующегося при взаимодействии равномолярных количеств этиленгликоля и адипиновой кислоты при 109° в присутствии катализатора — *n*-толуолсульфокислоты

$$\overline{N}_n = (1-p)\,p^{n-1}. \qquad \text{(IV-32)}$$

Так как $\overline{N}_n$ соответствует молярной или численной доле n-меров (молекул с n структурными звеньями), то $\overline{N}_n = N_n/N$ и уравнение (IV-32) можно переписать:

$$Nn = Np^{n-1}(1-p), \qquad \text{(IV-33)}$$

где N_n — число n-меров; N — общее число полимерных молекул.

Общее число структурных единиц в системе равно N_0, и из уравнения (IV-21) определим N:

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

С учетом последнего выражения уравнение (IV-33) примет окончательный вид:

$$N_n = N_0(1 - p)^2 p^{n-1}. \qquad \text{(IV-34)}$$

Если пренебречь концевыми группами, то массовую долю n-меров (долю по массе молекул, содержащих n структурных единиц) можно выразить как $w_n = nN_n/N_0$ и уравнение (IV-34) переписать в следующем виде:

$$w_n = n(1 - p)^2 p^{n-1}. \qquad \text{(IV-35)}$$

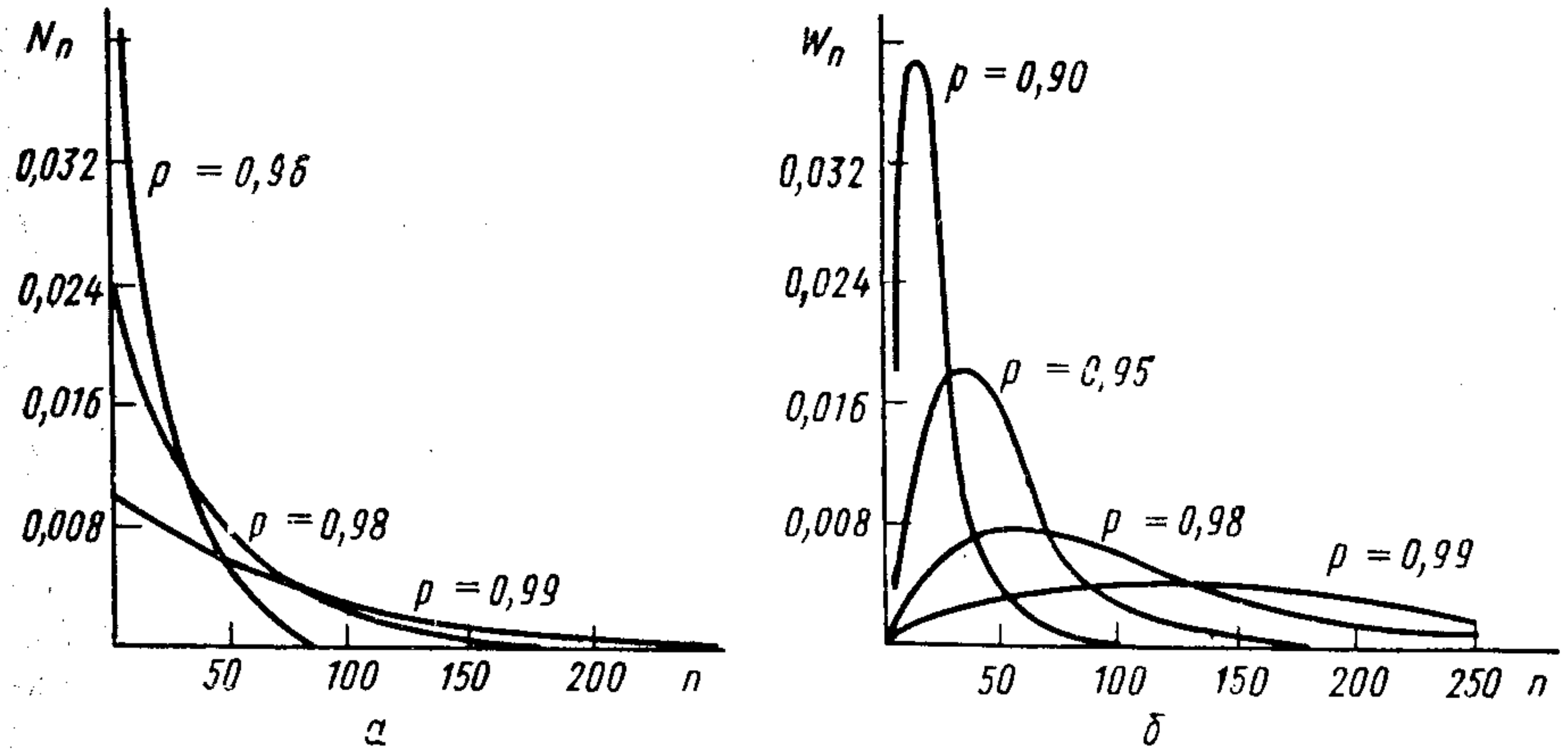


Рис. IV-7. Числовое (*а*) и массовое (*б*) распределение полимеров по степени полимеризации n для различных степеней завершенности процесса

Уравнения (IV-34) и (IV-35) показывают числовое и массовое распределение по молекулярным массам в линейной поликонденсации при степени завершенности процесса p. Кривые этих функций распределения приведены на рис. IV-7; как видно, на любой стадии процесса число мономерных молекул значительно превышает число любых других молекул. В то же время массовая доля молекул с низкой молекулярной массой мала и непрерывно уменьшается по мере повышения степени завершенности поликонденсации.

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

$$\bar{n}_n = \frac{\Sigma n N_n}{\Sigma N_n} = \Sigma n \bar{N}_n, \qquad \text{(IV-36)}$$

где суммирование проводится по всем значениям n. Решая совместно уравнения (IV-34) и (IV-36), получаем

$$\bar{n}_{\text{ч}} = \Sigma n p^{n-1}(1-p)$$

и после суммирования имеем $\bar{n}_{\text{ч}} = \dfrac{1}{1-p}$, т. е. то же, что было получено выше [см. уравнение (IV-24)].

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

$$\bar{n}_w = \Sigma n w_{\text{ч}},$$

подставляя в которое выражение (IV-35) приходим к $\bar{n}_w = \Sigma n^2 p^{n-1}(1-p)^2$, а после соответствующих преобразований

$$\bar{n}_w = \frac{1+p}{1-p}. \qquad \text{(IV-37)}$$

Ширина молекулярно-массового распределения, определяемая отношением $\bar{n}_w/\bar{n}_n$, с учетом (IV-24) и (IV-37) будет равна

$$\frac{\bar{n}_w}{\bar{n}_{\text{ч}}} = 1 + p. \qquad \text{(IV-38)}$$

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

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

Рассмотрим поликонденсацию мономера a—a с избытком мономера b—b. Число функциональных групп будет равно соответственно N_{a} и N_{b}, причем их число вдвое превышает число молекул в системе, а стехиометрический разбаланс выражается как $r = \dfrac{N_{\text{a}}}{N_{\text{b}}} \times$ $\times (r \leqslant 1)$. . Суммарное число молекул в системе равно $\dfrac{N_{\text{a}} + N_{\text{b}}}{2}$ или $N_{\text{a}}\left(1 + \dfrac{1}{r}\right)/2$. Если за данный промежуток времени доля прореа-

гировавших групп a составила p, то доля прореагировавших групп b составит rp. Естественно, что доля непрореагировавших групп a и b будет равна $(1-p)$ и $(1-rp)$. Общее число концевых групп равно сумме непрореагировавших групп a и b, а суммарное число макромолекул равно половине общего количества концевых групп: $[N_a(1-p)+N_b(1-rp)]/2$. Так как среднечисловая степень полимеризации $\bar{n}_n$ равна общему числу молекул a—a и b—b в системе, деленному на число молекул полимера, то имеем

$$\bar{n}_n = \frac{N_a(1+1/r)/2}{[N_a(1-rp)+N_b(1-rp)]/2} = \frac{1+r}{1+r-2pr} . \qquad \text{(IV-39)}$$

Это уравнение показывает, как изменяется $\bar{n}_n$ в зависимости от стехиометрического разбаланса r и степени завершенности реакции p. При $r=1$ уравнение (IV-39) переходит в уравнение Карозерса (IV-24), а в случае $p \to 1$ имеем

$$\bar{n}_n = \frac{1+r}{1-r} . \qquad \text{(IV-40)}$$

Справедливость выражения (IV-40) многократно подтверждена экспериментально как для процессов, протекающих с выделением низкомолекулярного продукта (рис. IV-8), так и без его выделения (рис. IV-9). Как видно из приведенных рисунков, максимальный размер макромолекул достигается при равномолярном соотношении исходных сомономеров a—a и b—b. Однако известны случаи, когда

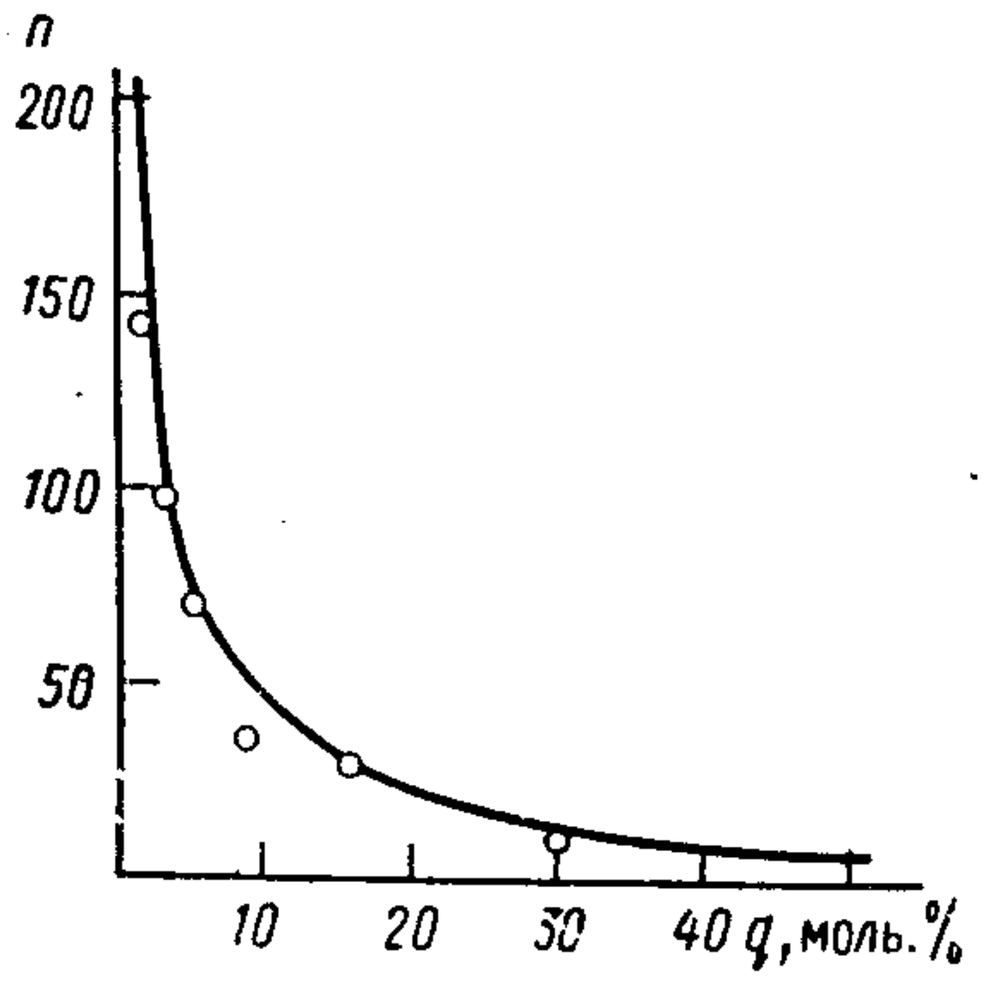


Рис. IV-8. Зависимость степени полимеризации продукта поликонденсации адипиновой кислоты и гексаметилендиамина от избытка кислоты q (кривая рассчитана по уравнению (IV-40), точки — экспериментальные значения)

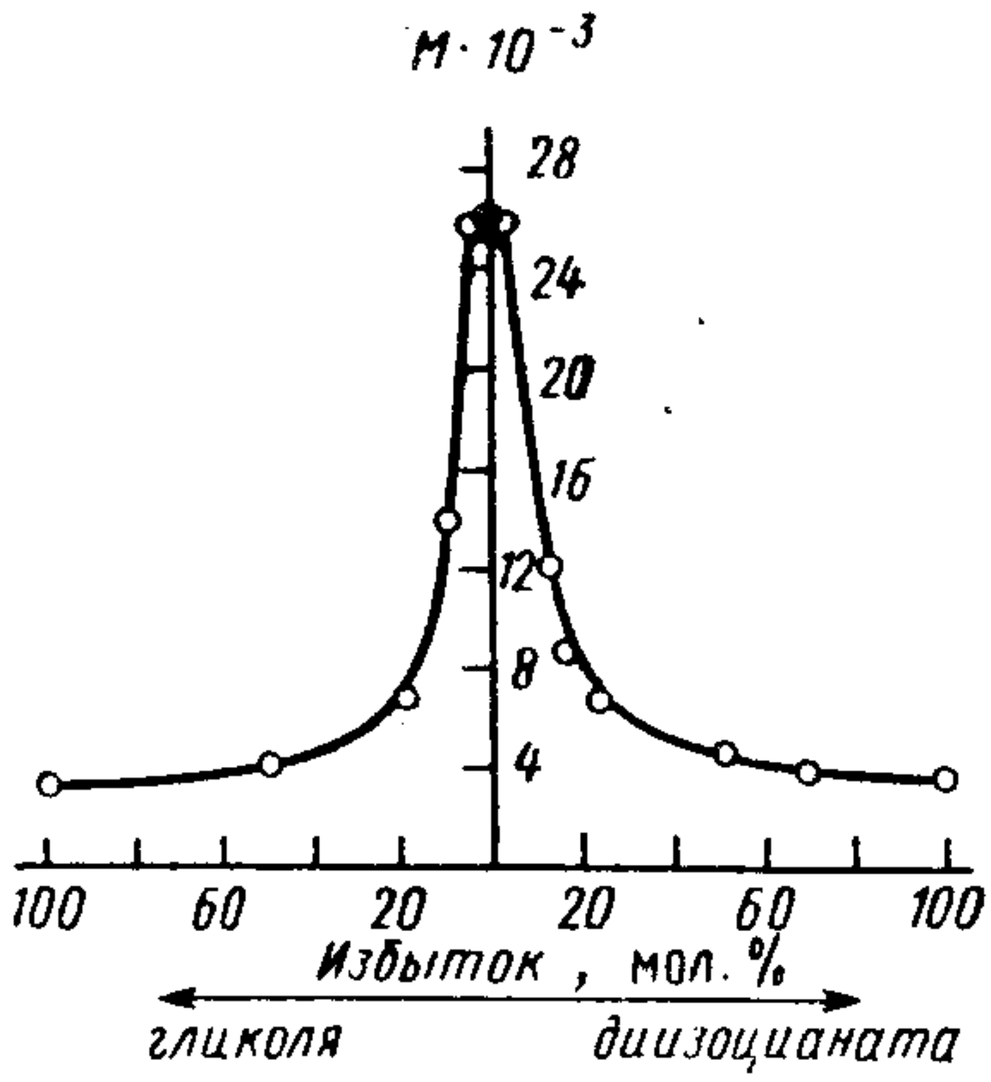


Рис. IV-9. Зависимость молекулярной массы полиуретана от соотношения гексаметилендиизоцианата и тетраметиленгликоля:

$$n\,HO(CH_2)_4OH + n\,O{=}C{=}N{-}(CH_2)_6N{=}C{=}O \longrightarrow -\left[-O(CH_2)_4OCNH(CH_2)_6NHC-\right]_n-$$

максимум молекулярной массы смещен в сторону некоторого избытка одного из сомономеров; это наблюдается в тех случаях, когда один из типов функциональных групп участвует в побочных превращениях, что изменяет баланс реакционных центров и делает необходимым его восстановление введением избытка этих групп.

Использование избытка одного из сомономеров является эффективным методом синтеза олигомеров с определенной длиной цепей и концевыми группами одного типа. Так, на примере реакции полиамидирования в растворе (рис. IV-10) видно, что при определенном избытке одного из мономеров можно синтезировать олигомеры, содержащие только аминные или только карбоксильные концевые группы. При этом максимальная молекулярная масса достигается также при эквивалентном соотношении функциональных групп.

Выражение (IV-40) справедливо и для гетерополиконденсации мономера a—b или сомономеров a—a и b—b в присутствии монофункционального соединения, например, для поликонденсации диолов и дикарбоновых кислот в присутствии монокарбоновой кислоты

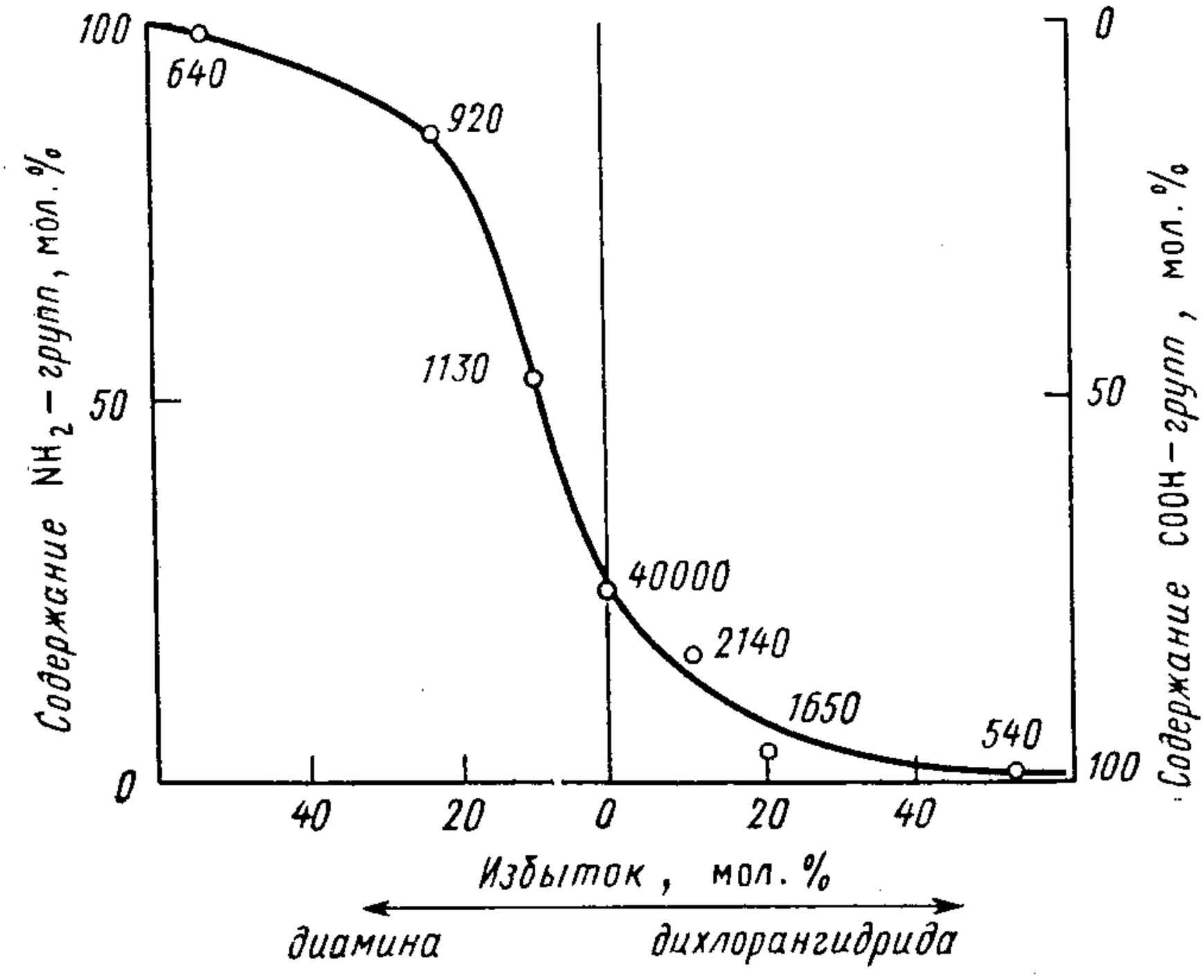
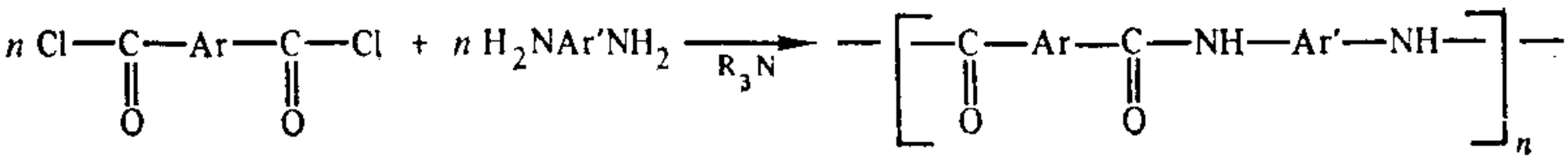
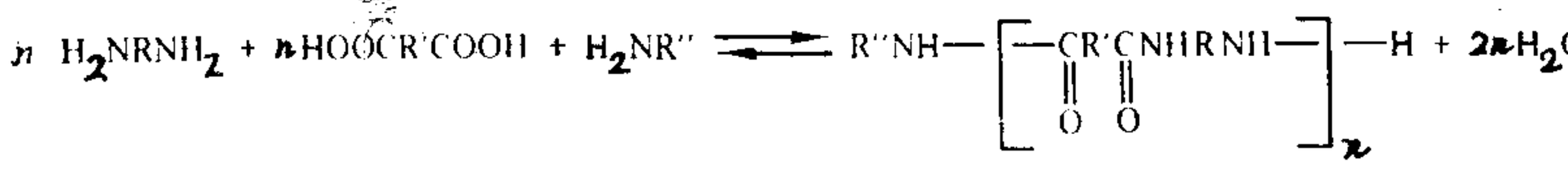


Рис IV-10. Зависимость содержания концевых групп от исходного соотношения мономеров при синтезе ароматических полиамидов в растворе в присутствии акцептора HCl (цифры у точек — молекулярная масса полимера):



или для конденсации дикарбоновой кислоты с диамином в присутствии моноамина



Стехиометрический разбаланс определяют (в общем виде) по формуле

$$r = \frac{N_a}{N_b + N_{b'}}, \qquad \text{(IV-41)}$$

где N_b' — число молекул монофункционального соединения в системе. Для поликонденсации мономера a—b в присутствии монофункционального соединения b′ величину r находят из выражения

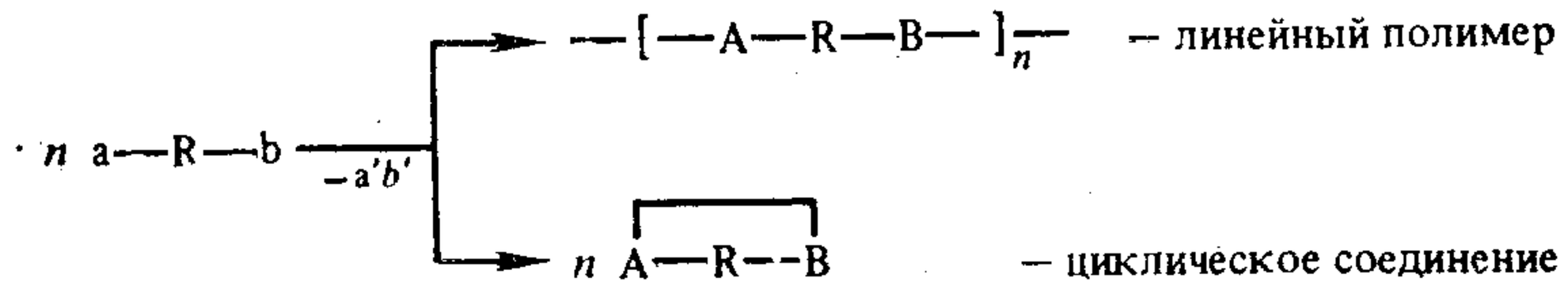
$$r = \frac{N_{ab}}{N_{ab} + 2N_{b'}}, \qquad \text{(IV-42)}$$

где $N_{ab} = N_a = N_b$ равно числу молекул мономера a—b.

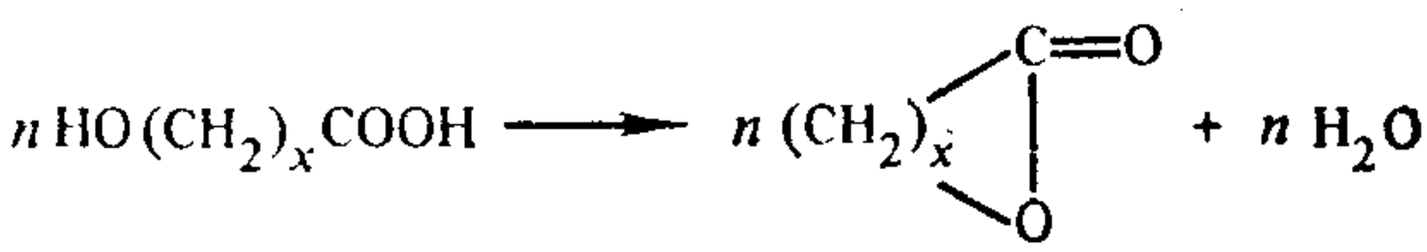
§ 3. Побочные реакции на стадии образования макромолекул

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

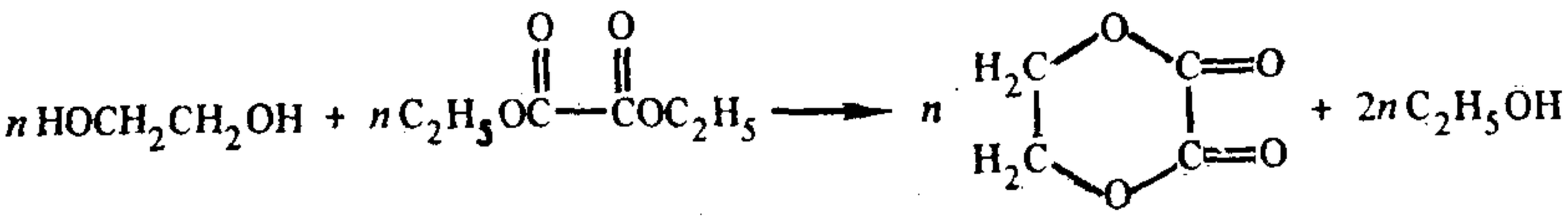
Реакции циклизации. При взаимодействии функциональных групп, принадлежащих одной и той же молекуле мономера или олигомера, продуктом реакции окажется циклическое соединение



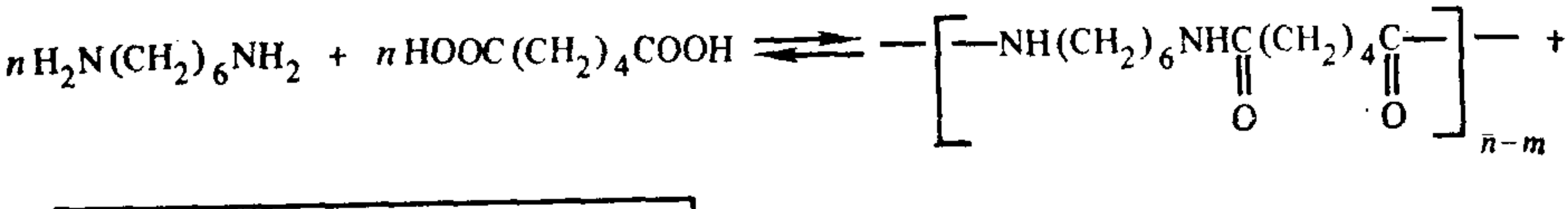
Так, при поликонденсации оксикислот формулы $HO(CH_2)_xCOOH$ с $x=3$ или 4 преимущественно образуются циклические лактоны:

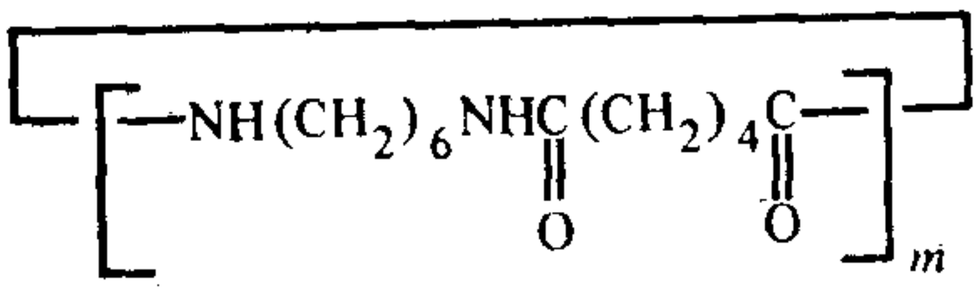


Мономеры типа a—a и b—b — этиленгликоль и диэтилоксалат — также взаимодействуют с образованием циклического продукта

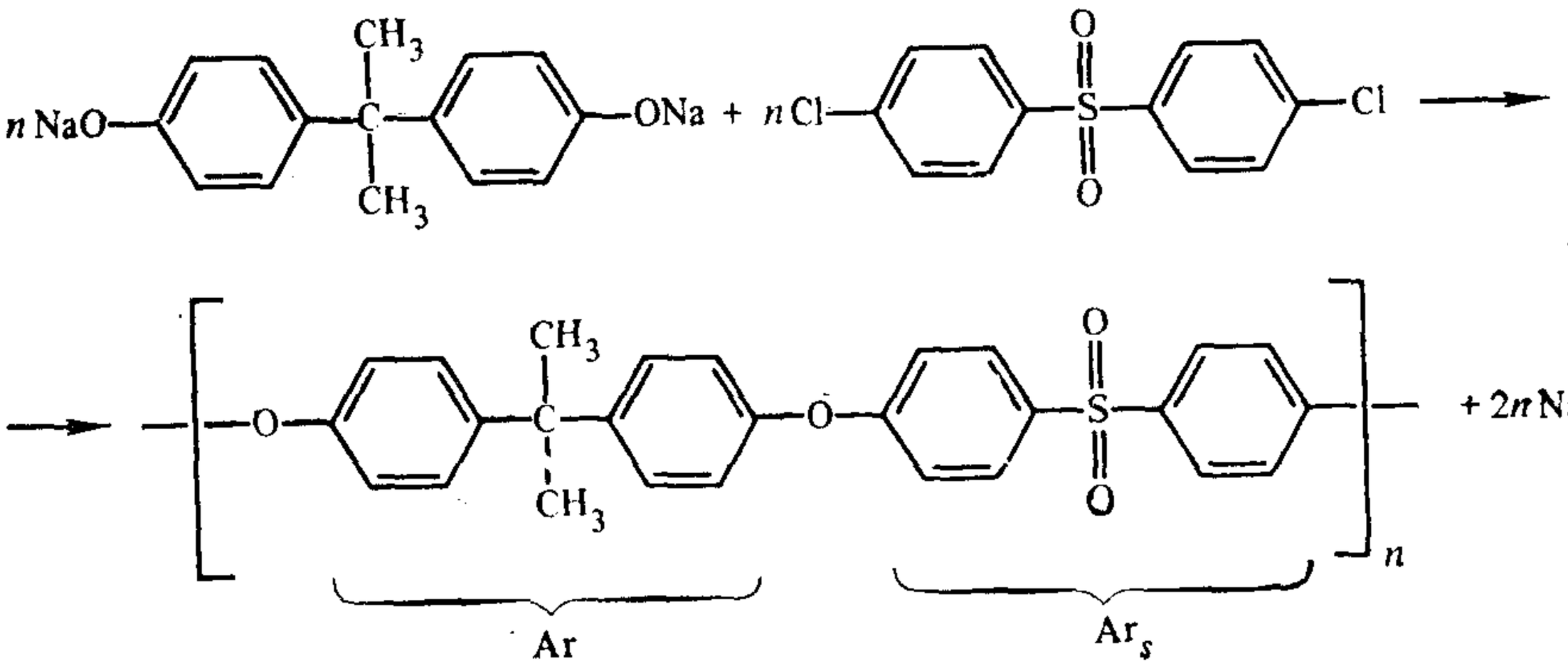


В процессе поликонденсации гексаметилендиамина и адипиновой кислоты наряду с линейным полимером образуется некоторое количество макроциклов с $m = 20—30$;



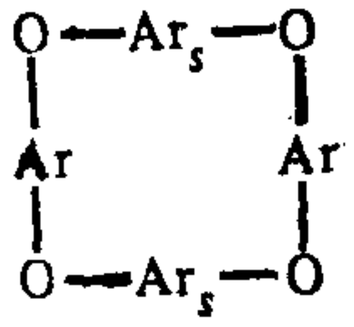


При синтезе полисульфонов по схеме



(IV–43)

из полимерной смеси удалось выделить и охарактеризовать циклический димер:



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

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

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

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

Совместное действие этих факторов на примере циклов, состоящих из метиленовых групп, иллюстрирует рис. IV-11. На участке *АБ* способность к циклизации возрастает из-за уменьшения углового напряжения, на участке *БВ* она уменьшается из-за действия внутреннего заполнения и, наконец, на участке *ВГ* снова увеличивается из-за постепенного исчезновения пространственных затруднений.

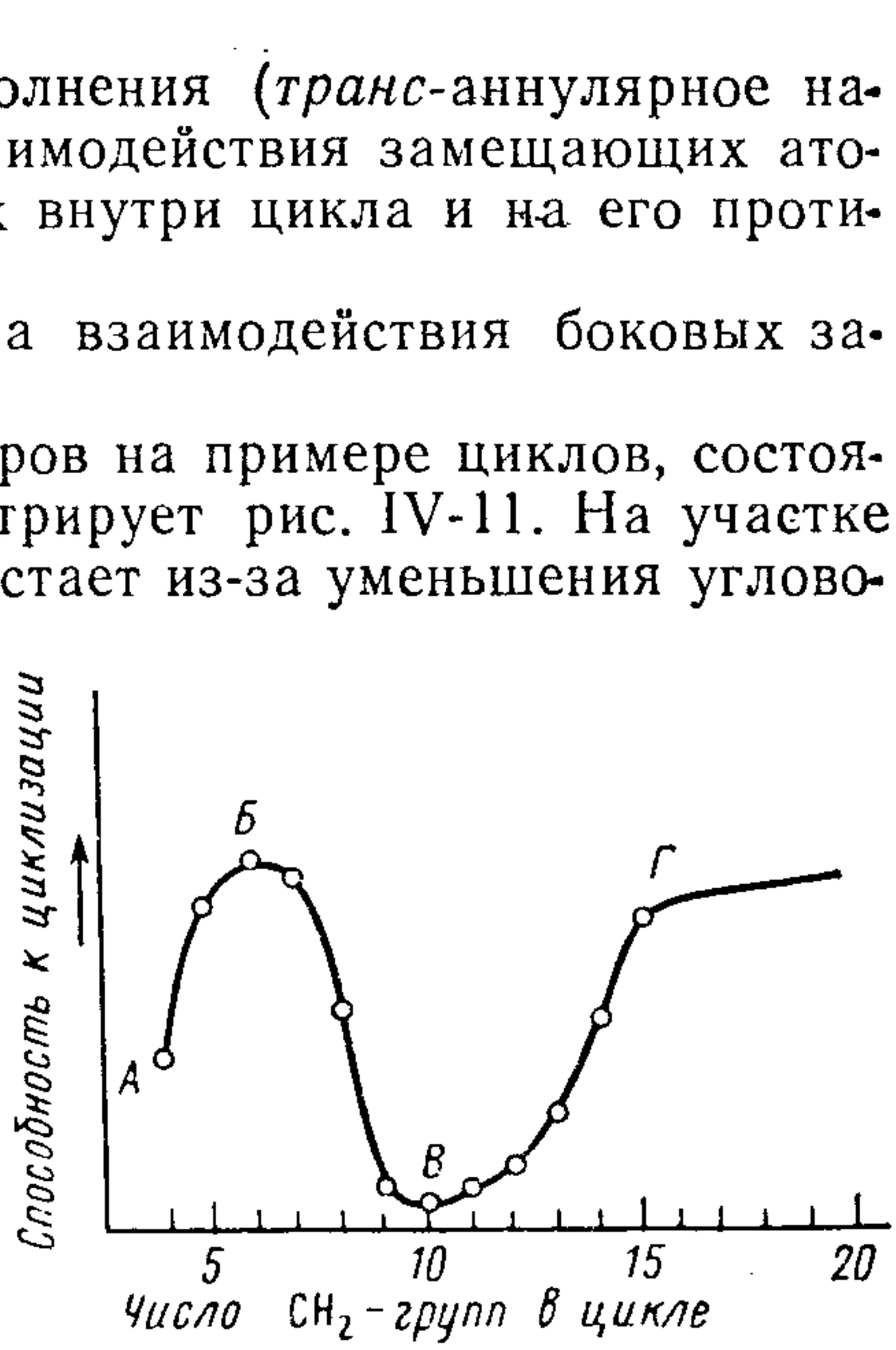


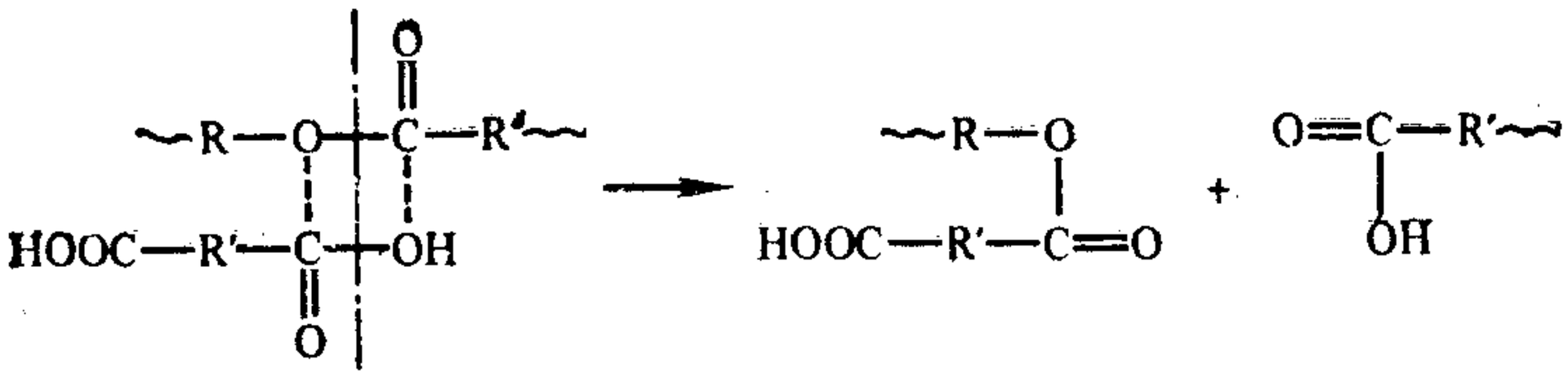
Рис. IV-11. Зависимость способности к циклизации от числа CH_2-групп в образующемся цикле

Для углеродных циклов с другими, нежели атомы Н, заместителями и для гетероциклов зависимость легкости их образования от числа атомов в цикле будет аналогична приведенной на рис. IV-11, но характерные точки этой зависимости будут отвечать циклам иного размера.

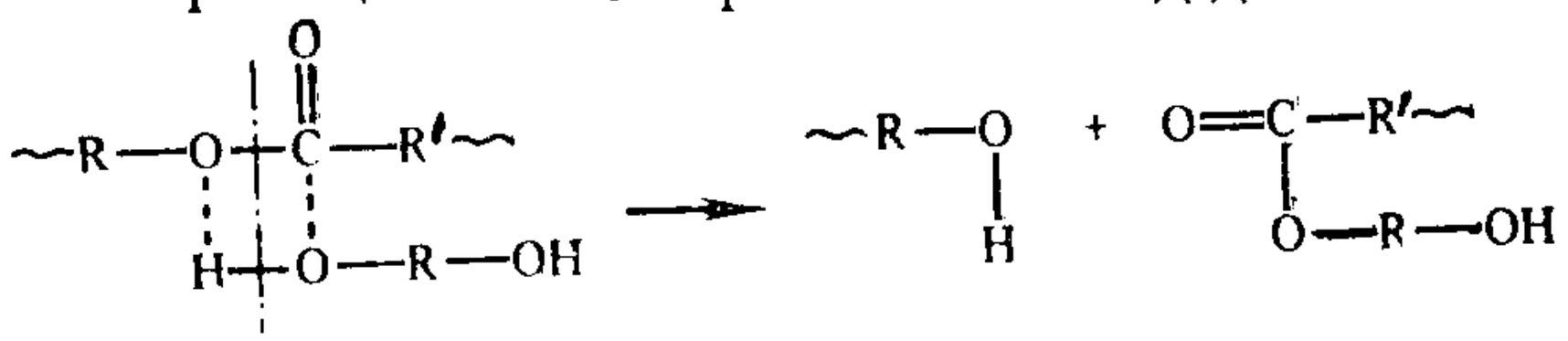
Из кинетических факторов, влияющих на циклизацию при поликонденсации, следует отметить прежде всего концентрацию и температуру. С повышением концентрации мономеров в системе преобладают межмолекулярные контакты и уменьшается вероятность циклизации. Наоборот, с увеличением разбавления межмолекулярные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

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

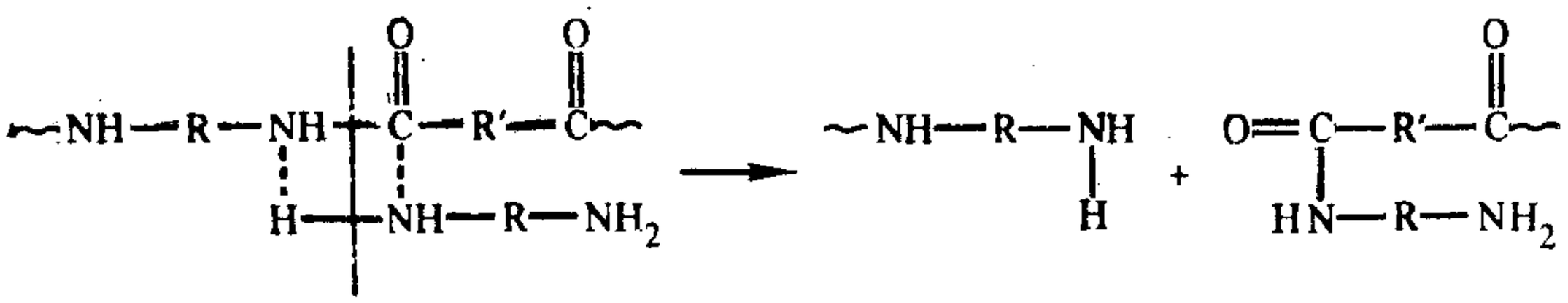
Обменные реакции на стадии образования макромолекул. В ходе обратимой поликонденсации происходит не только взаимодействие функциональных групп друг с другом, но и реакции этих групп с уже образовавшимися межзвенными связями олигомерных или полимерных молекул. На начальных стадиях поликонденсации, когда содержание мономеров в реакционной смеси еще значительно, возможны следующие превращения. На синтезе полиэфиров из дикарбоновых кислот и гликолей вследствие взаимодействия карбоксильной группы дикарбоновой кислоты со сложноэфирной связью (реакция ацидолиза) цепи разрываются и образуются два более коротких фрагмента:



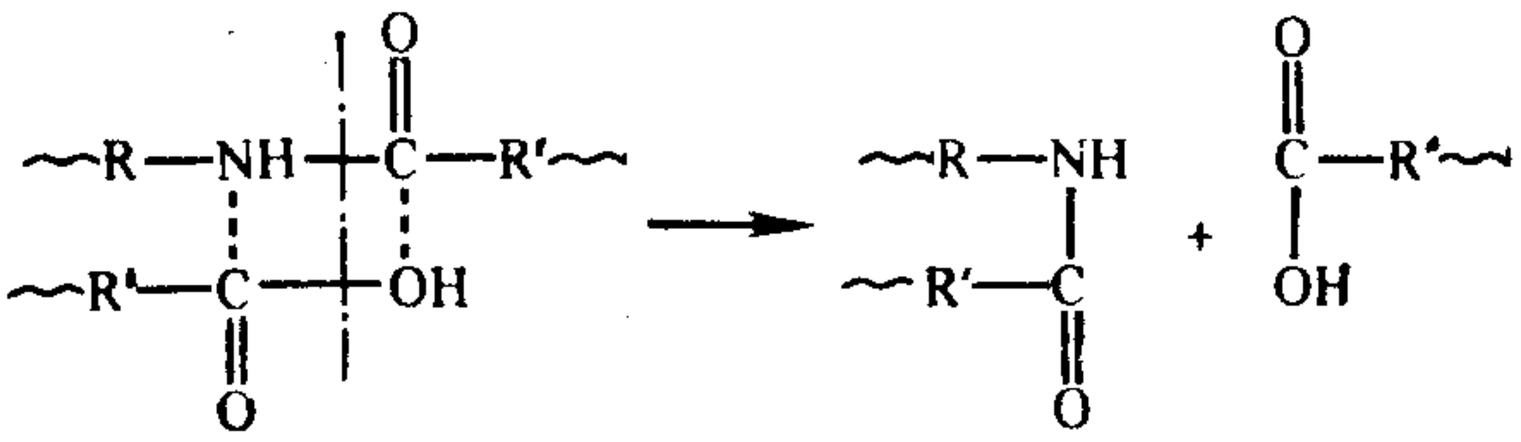
Аналогичная реакция может произойти и под действием гликоля:



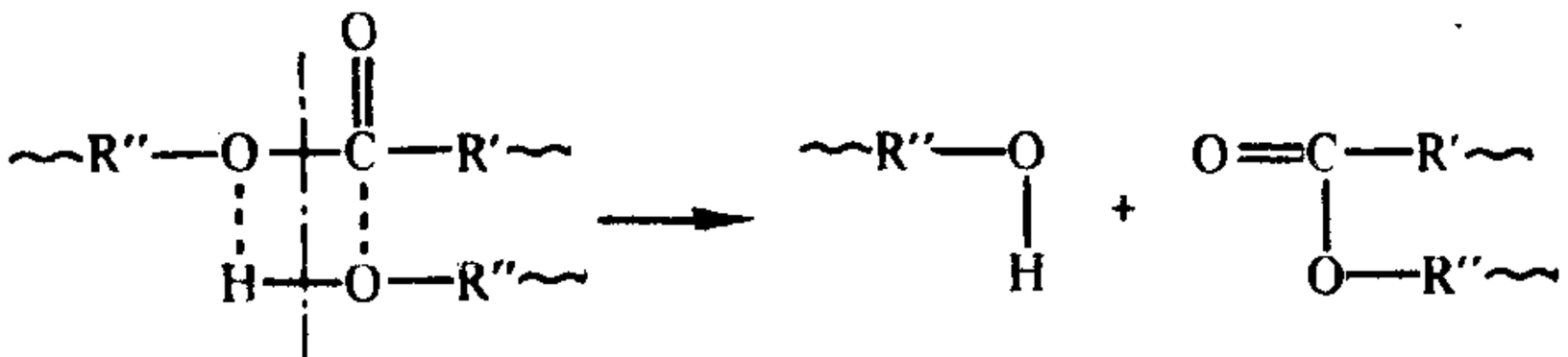
При образовании полиамидов наряду с ацидолизом образующихся цепей по амидным связям возможно их расщепление под действием аминогрупп мономера (аминолиз):



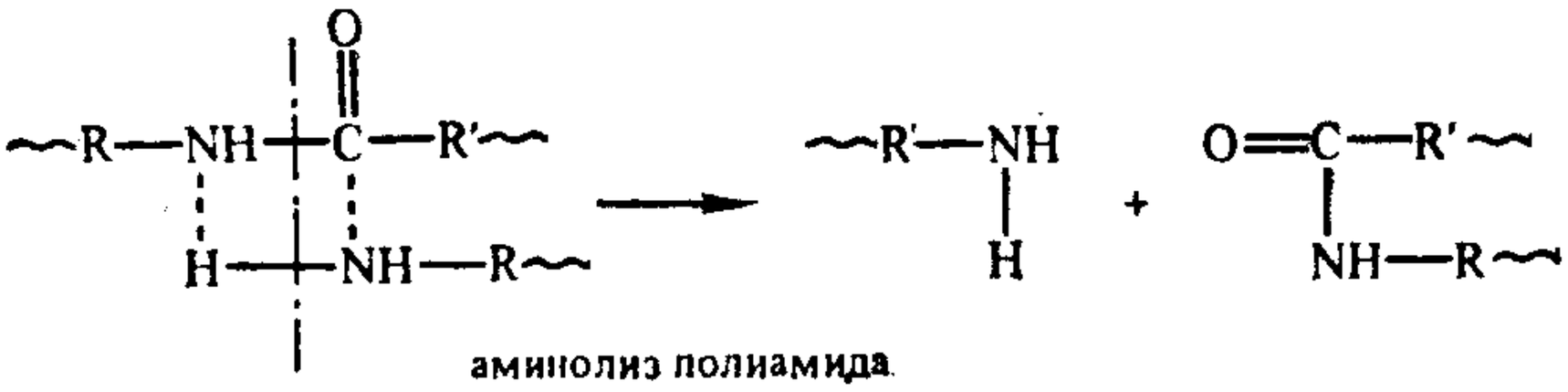
В случае обменных реакций с участием функциональных групп мономеров происходит уменьшение молекулярной массы образующихся полимеров. По мере исчерпания мономеров в обменные реакции ацидолиза, алкоголиза или аминолиза вступают концевые функциональные группы образующихся олигомеров и полимеров:



ацидолиз полиамида



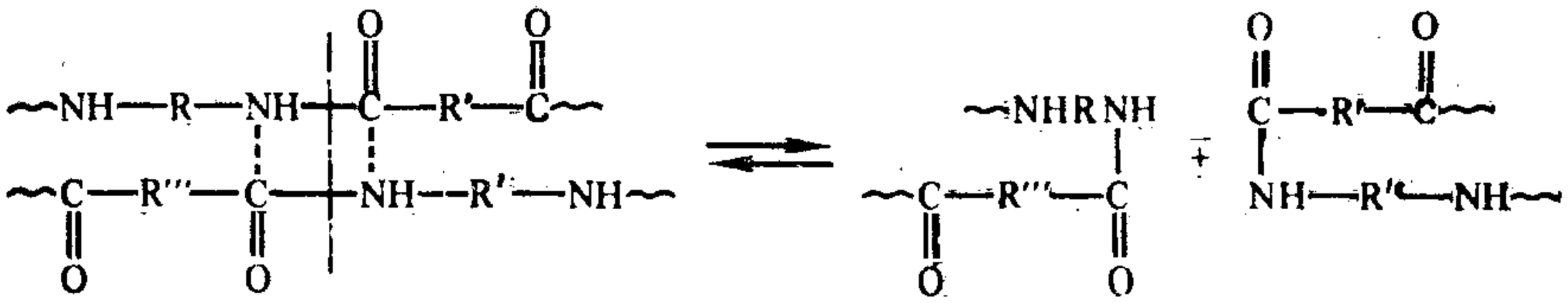
алкоголиз полиэфира



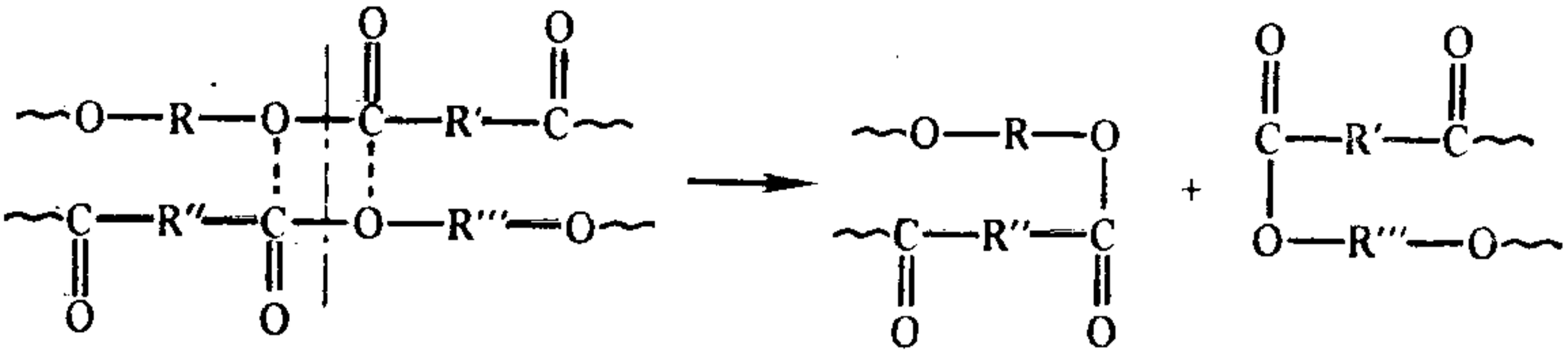
аминолиз полиамида

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

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



а при реакции макромолекул сложного полиэфира — переэтерификация:



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

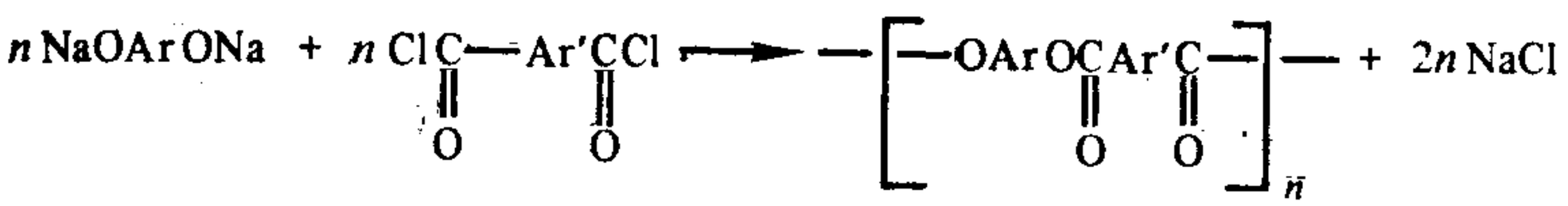
§ 4. Стадия прекращения роста макромолекул в ступенчатых процессах

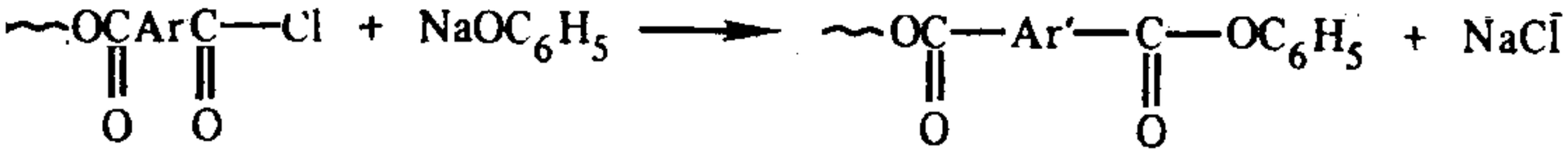
Непременной стадией многих поликонденсационных процессов является прекращение образования макромолекул, включающих два основных типа процессов:

— химическую дезактивацию концевых функциональных групп (образующаяся при этом макромолекула «мертва», т. е. не способна к дальнейшему наращиванию своей длины);

— превращения, приводящие к образованию не способных к дальнейшему наращиванию своей длины макромолекул, но сохраняющих активность концевых функциональных групп (при изменении условий такие макромолекулы способны вновь наращивать цепь).

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





Концевая бензоатная группа не способна к дальнейшему наращиванию цепи и удлинение с этого конца прекращается. Если долю вступивших в реакцию с монофункциональным соединением функциональных групп обозначить через p', то при полном расходовании этих групп (глубина превращения $p=1$) их доля, израсходованная на формирование цепных молекул, будет равна $(1-p')$. Подставив это выражение вместо p в уравнение Карозерса (IV-24), получим

$$\bar{n}=\frac{1}{1-(1-p')} \quad \text{или} \quad \bar{n}_n=\frac{1}{p'}. \qquad \text{(IV-44)}$$

Как видно, степень полимеризации образующегося полимера обратно пропорциональна количеству монофункционального соединения, вступившего в реакцию. Уравнение (IV-44) справедливо при полной конверсии функциональных групп ($p=1$). Если же $p<1$, то зависимость $\bar{n}_n$ от количества монофункционального соединения выражается соотношением

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

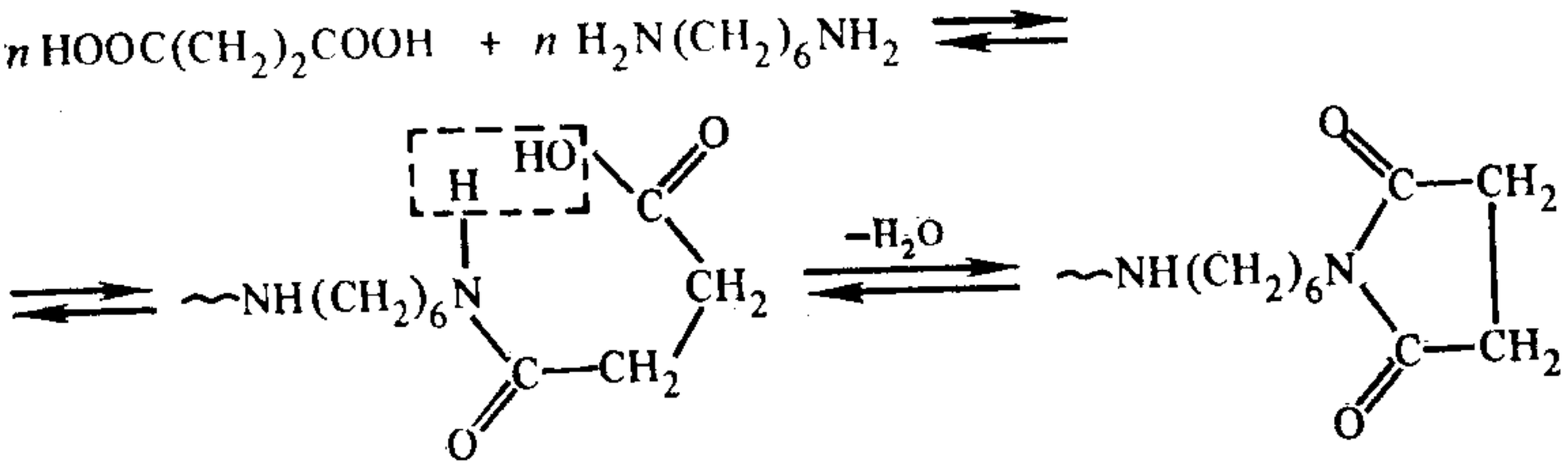
Если при поликонденсации протекает несколько параллельных реакций дезактивации и их доля в общей завершенности процесса составляет p_1', p_2', p_3', то суммарная относительная доля этих реакций выразится как $p'=p_1'+p_2'+p_3'$.

При полном расходовании функциональных групп

$$\bar{n}_n=\frac{1}{p_1'+p_2'+p_3'} \quad \text{или} \quad \frac{1}{\bar{n}_n}=p_1'+p_2'+p_3'. \qquad \text{(IV-45)}$$

Уравнения (IV-45) являются универсальными и применимы для большого числа реакций прекращения роста цепи.

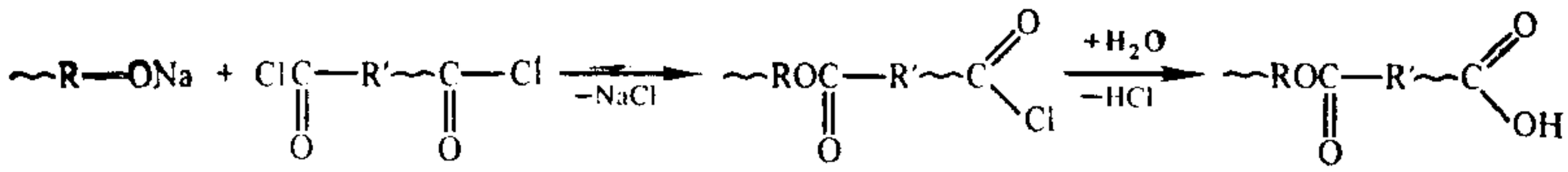
Дезактивация концевых функциональных групп может происходить не только при реакции с монофункциональным соединением, но и вследствие циклизации с участием концевой группы или какого-либо побочного ее превращения. Так, при поликонденсации гексаметилендиамина и янтарной кислоты в расплаве образование макромолекулы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



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

$$\sim R—COOH \rightarrow \sim RH + CO_2\uparrow$$

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



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

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

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

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

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

§ 5. Совместная поликонденсация

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

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

$$\begin{aligned}
&\text{HO—A—COOH} + \text{HO—A—COOH} \overset{k_1}{\rightleftarrows} \text{—OACOO—ACO—} \\
&\text{HO—A—COOH} + \text{HO—B—COOH} \overset{k_2}{\rightleftarrows} \text{—OACO—OBCO—} \\
&\text{HO—B—COOH} + \text{HO—B—COOH} \overset{k_3}{\rightarrow} \text{—OBCO—OBCO—} \\
&\text{HO—B—COOH} + \text{HO—A—COOH} \overset{k_4}{\rightleftarrows} \text{—OBCO—OACO—}
\end{aligned} \qquad \text{(IV-46)}$$

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

$$\mathrm{A}' = -\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}t} = k_1[\mathrm{A}]^2 + k_2[\mathrm{A}]\ [\mathrm{B}] + k_4[\mathrm{A}]\ [\mathrm{B}],$$

где [A] и [B] — концентрации соответствующих мономеров в реакционной смеси. Аналогичное выражение можно записать и для мономерных остатков B′. При делении этих выражений получают уравнение, связывающее состав сополимера с составом мономеров в исходной смеси:

$$-\frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}[\mathrm{B}]} = \frac{\mathrm{A}'}{\mathrm{B}'} = \frac{[\mathrm{A}]\,(k_1[\mathrm{A}] + k_2[\mathrm{B}]\ + k_4[\mathrm{B}])}{[\mathrm{B}]\,(k_2[\mathrm{A}] + k_3[\mathrm{B}] + k_4[[\mathrm{A}])}. \qquad \text{(IV-47)}$$

Уравнение (IV-47) является дифференциальным, так как определяет соотношение мономеров, вступивших в цепь в данный, сравнительно малый промежуток времени.

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

=A—B—A—B—A—B—A—B—регулярно чередующийся сополимер

—A—A—A—A—B—B—B—B—блок сополимер

—A—B—B—A—A—A—B—A — статистический сополимер

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

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

$$B_м = \frac{P_{AB}}{P_{AB} + P_{AA}} + \frac{P_{AB}}{P_{AB} + P_{BB}}, \qquad \text{(IV-48)}$$

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

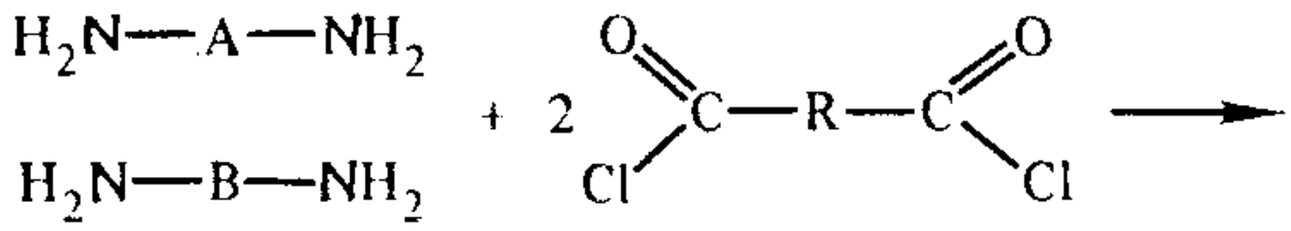
Для гомополимера $P_{AB}=0$ и, следовательно, $B_м=0$. Для регулярно чередующегося сополимера $P_{AA}=P_{BB}=0$ и $B_м=2$. Статическому сополимеру отвечает значение $B_м=1$. Когда преобладает чередование звеньев $B_м>1$, а при преимущественно блочном строении $B_м<1$.

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

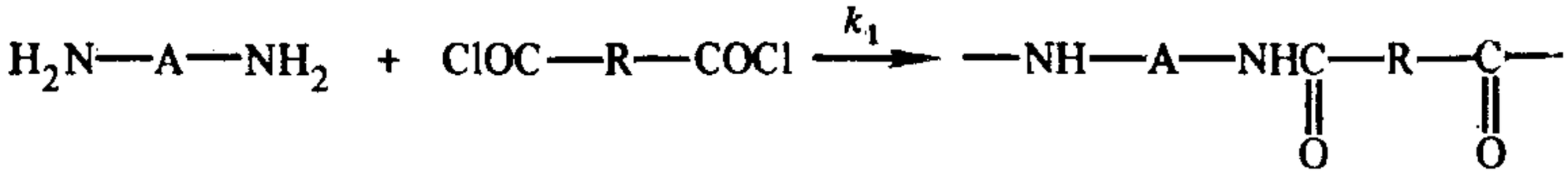
Поликонденсация мономеров a—a и b—b, примеры которой приведены выше, является простейшим случаем сополиконденсации, для которого в схеме (IV-46) $k_1=0$, $k_3=0$ и $k_2=k_4$. Поэтому в уравнении (IV-7) имеем $A'/B'=1$ или $A'=B'$. Это означает, что образующийся сополимер состоит из эквимолярных количеств звеньев A и B со строгим их чередованием —A—B—, так как образование гомодиад —A—A— и —B—B— здесь невозможно ($k_1=0$ и $k_3=0$).

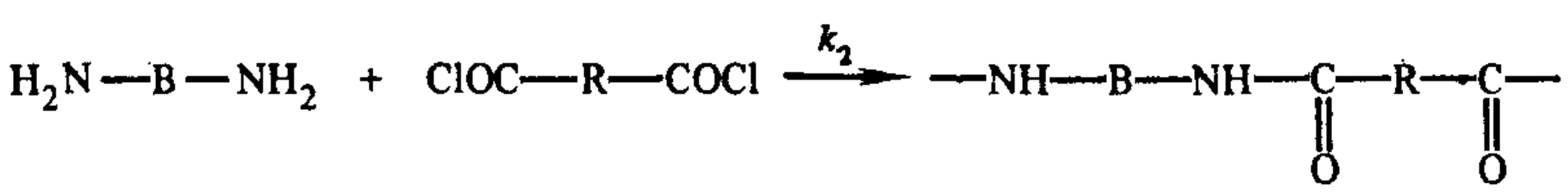
Интер-би-сополиконденсации — является еще одним простым и важным методом получения сополимеров в ступенчатых процессах; это поликонденсация двух однотипных мономеров

для гетерополиконденсации (сомономеры типа a—a) с третьим (интермономером типа b—b), например:



Этот тип сополиконденсации характеризуется двумя константами скорости образования макромолекул





а состав сополимера выражается соотношением

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

Обозначив $k_1/k_2 = r$ и заменив текущие концентрации [A] и [B] на $[A] = [A]_0 - [A']$ и $[B] = [B]_0 - [B']$, после интегрирования получим

$$\frac{[A]_0 - [A']}{[A]_0} = \left(-\frac{[A]_0 - [B']}{[B]_0}\right)^r, \qquad \text{(IV-49)}$$

где $[A]_0$ и $[B]_0$ — исходная концентрация мономеров A и B; [A′], [B′] — концентрации мономерных звеньев A и B, вступивших в по-

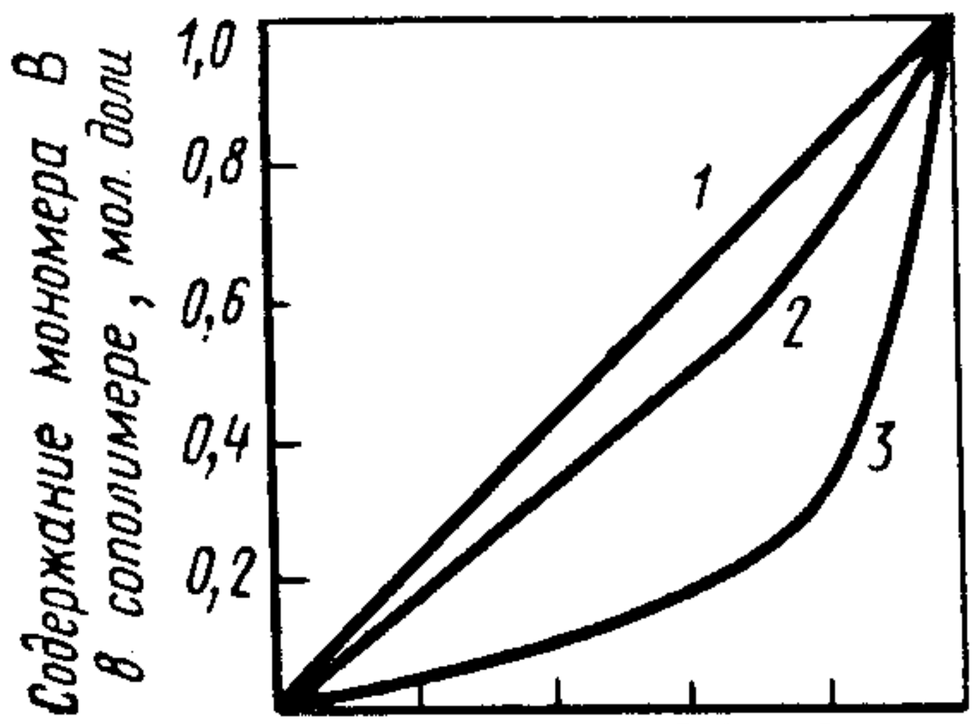
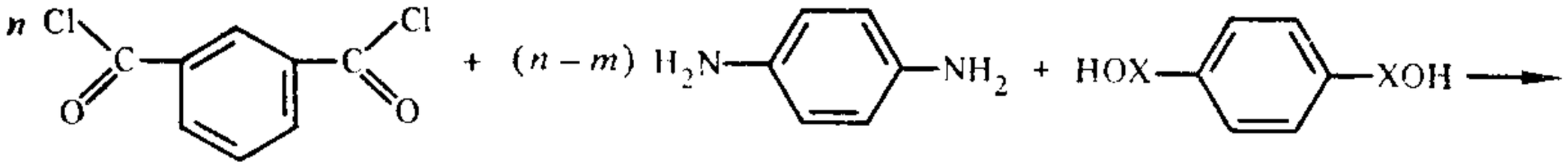


Рис. IV-12. Зависимость содержания в сополимере звеньев сомономера B от его содержания в исходной смеси при сополиконденсации дихлорангидрида изофталевой кислоты со смесью двух мономеров A и B: A—*м*-фенилиденамин; B—1—*п*-фенилендиамин; *2* — *бис*-(β-гидрокси)гидрохинон (активный сомономер); *3* — гидрохинон (малоактивный сомономер)

лимерную цепь. На рис. IV-12 представлены результаты сополиконденсации дихлорангидрида изофталевой кислоты со смесью *п*-фенилендиамина и диолов, в качестве которых использованы малоактивный гидрохинон и его активное *бис*-(β-гидроксиэтильное) производное:



где X — просто связь (гидрохинон) или группа CH_2CH_2O (*бис*-β-гидроксиэтилгидрохинон).

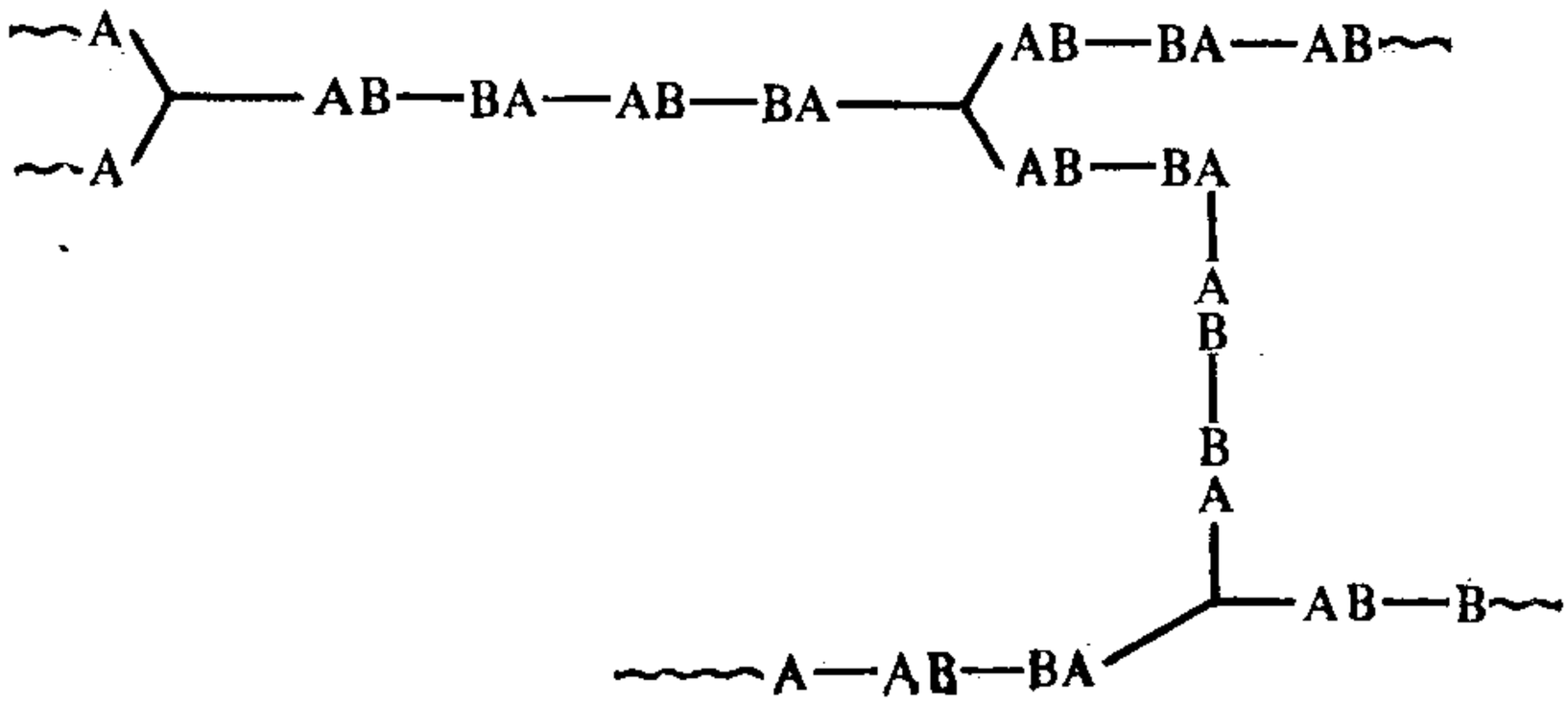
При замене части *n*-фенилендиамина на относительно активный сомономер (*бис*-β-гидроксиэтилгидрохинон) кривая состава сополимера мало отличается от кривой состава сополимера, полученного без использования сомономера B (рис. IV-12, кривая 2). В случае малоактивного сомономера B (гидрохинон) сополимер оказывается обедненным звеньями этого сомономера, при этом существенно понижается и молекулярная масса сополимера.

Строение цепей сополимеров, образующихся при интер-би-сополиконденсации, характеризуют по относительному содержанию триад ~ARAR~, ~ARBR~ и ~BRBR~, которые по сути идентичны диадам.

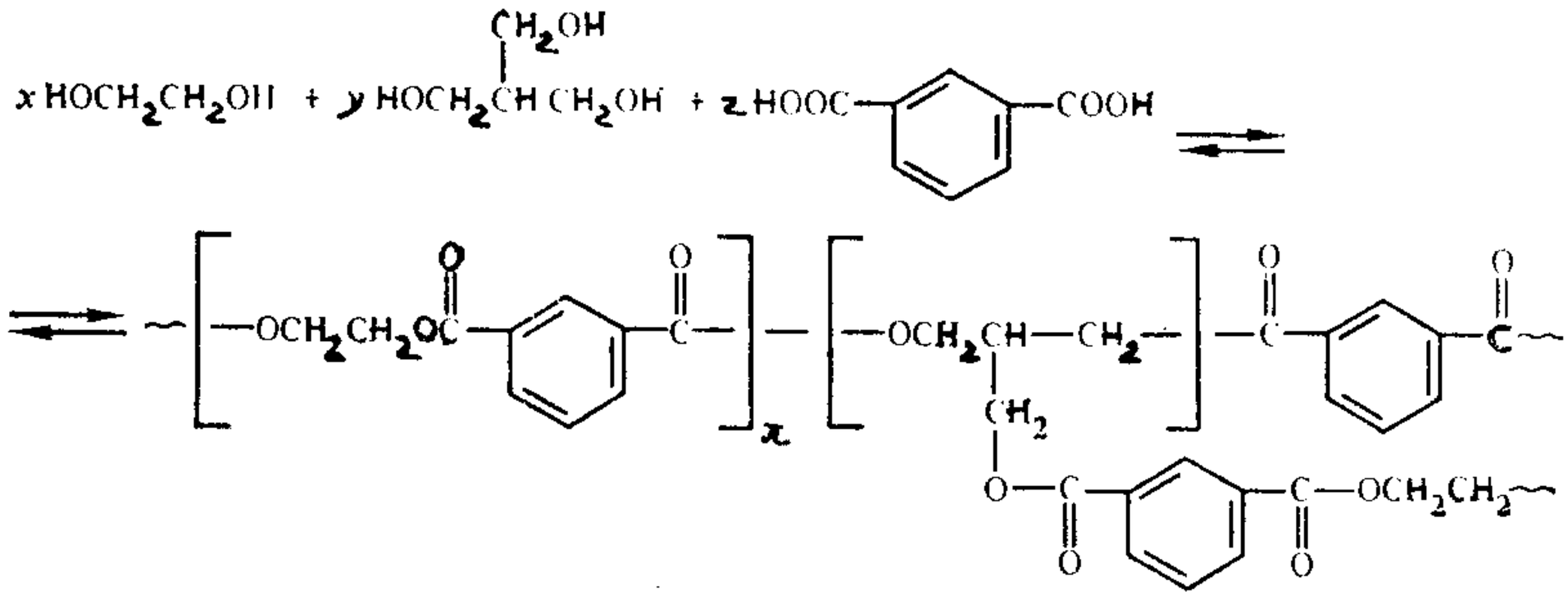
§ 6. Трехмерная поликонденсация

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

Ниже приведено схематическое изображение трехмерного полимера, образующегося при совместной поликонденсации трехфункционального мономера $A\text{--}\lessdot^{A}_{A}$ и дифункциональных мономеров A—A и B—B (реакция возможна только между звеньями A и B; соотношение последних эквивалентное):



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

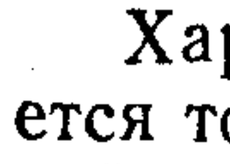


Средняя функциональность исходной реакционной смеси по ОН-содержащим мономерам $f_{ср}^{OH}$ равна

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

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

При поликонденсации эквивалентных количеств мономеров



и B—B расстояние между узлами сетки окажется более коротким, равным фрагменту —A—B—B—A—. Пример гетерополиконденсации трех- и дифункционального мономеров приведен выше [схема (IV-6)].

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

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

$$p_\infty = \frac{2(N_0 - N)}{N_0 f_{ср}} . \qquad \text{(IV-50)}$$

Так как $N_0/N=n$, то

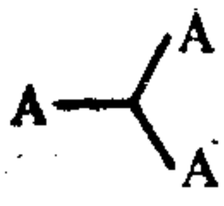
$$p_\infty = \frac{2}{f_{ср}} - \frac{2}{f_{ср}n}. \qquad \text{(IV-51)}$$

При $f_{ср}=2$ уравнение (IV-49) переходит в известное для линейной поликонденсации выражение (IV-24), а при $f_{ср}>2$ и $n\to\infty$ (гелеобразование) — в уравнение (IV-7):

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

В случае гетерополиконденсации мономеров A и B последнее уравнение обычно используют в виде $p_\infty = \frac{1}{f_A} + \frac{1}{f_B}$.

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

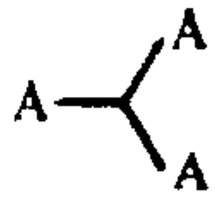
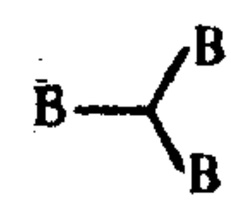


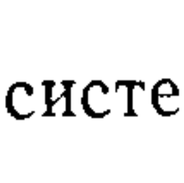
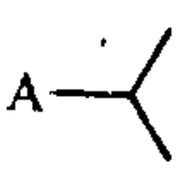
) окажется связанной с другой такой же единицей. Флори показал, что для системы, содержащей разветвляющий узел с функциональностью f ($f\geqslant 3$), критическое значение коэффициента разветвления, при котором в системе появляется гель, равно:

$$\alpha_{крит} = \frac{1}{f-1}. \qquad \text{(IV-52)}$$

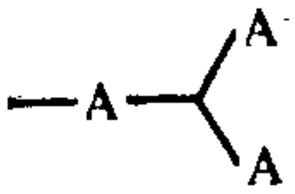
Если в системе имеются разветвляющие единицы нескольких типов, то в уравнение (IV-52) необходимо подставить значение $f_{ср}$. Важным является то обстоятельство, что при α выше критического не все молекулы входят в бесконечную сетку; до тех пор пока $\alpha_{крит}$ не станет равным единице, в системе наряду с гелем будут находиться и молекулы конечных размеров.

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

Если в системе присутствуют только два трифункциональных мономера  и  , то вероятность того, что функциональная группа разветвляющей единицы прореагирует с другой разветвляющей единицей, равна вероятности того, что эта группа вообще прореагирует, т. е. $\alpha=p$.

При наличии в системе мономеров  и B—B при эквивалентном соотношении функциональных групп (число групп A равно числу групп B), вероятность того, что окажутся связанными два фрагмента  , будет равна произведению двух величин:

1) вероятности того, что группа A прореагирует с группой B;
2) вероятности того, что второй конец единицы B—B прореагирует с другой группой A. Следовательно, в этом случае $\alpha = p^2$.

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

$$\alpha = \frac{r p_A^2 \rho}{1 - r p_A^2 (1 - \rho)} = \frac{p_B^2 \rho}{1 - p_B^2 (1 - \rho)}, \qquad \text{(IV-53)}$$

где $p_B = r p_A$ (p_A и p_B — завершенность реакции по группам A и B соответственно). При указанном выше определении r и ρ уравнение (IV-53) применимо для разветвляющих единиц любой функциональности.

Из уравнений (IV-52) и (IV-53) следует выражение для степени завершенности реакции в точке гелеобразования:

$$p_г = \frac{1}{[r + r\rho(f - 2)]^{0,5}}. \qquad \text{(IV-54)}$$

На практике вычисленные по формуле (IV-54) степени завершенности реакции в точке гелеобразования оказываются, как правило, ниже определяемых экспериментально. Это расхождение обычно связано с образованием циклических фрагментов за счет внутримолекулярного взаимодействия функциональных групп, которые при этом не участвуют в формировании сетчатой структуры. В ряде случаев (синтез полигетероариленов, полиорганосилсесквиоксанов) процесс идет с формированием только линейных циклоцепных макромолекул без всякого гелеобразования.

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

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

$$W_n = \left[\frac{(fn-n)!}{(n-1)!}(fn-2n+2)\right] p^{n-1}(1-p)^{fn-2n+2} \qquad \text{(IV-55)}$$

(f — функциональность). Это уравнение аналогично (IV-35): первый множитель (в квадратных скобках) учитывает возможность существования большого числа геометрических изомеров (в случае образования линейных полимеров этот член просто равен n); второй множитель p^{n-1} — вероятность присутствия $(n-1)$ связей в n-мере; последний множитель $(1-p)^{fn-2n+2}$ — вероятность присутствия в системе $(fn-2n+2)$ непрореагировавших связей.

Уравнение (IV-55) применимо и для мономеров с функциональностью, отличающейся от трех; вычисленные для трех ее значений $f=2$, $f=3$ и $f=4$ зависимости массовой доли n-меров от n приведены на рис. IV-13, *а*; аналогичный ход имеют кривые ММР при различных степенях завершенности реакции (рис. IV-13, *б*). Общим здесь является расширение ММР с повышением функциональности или при возрастании степени завершенности. Вычисленные по уравнению (IV-55) кривые изменения содержания n-меров для поли-

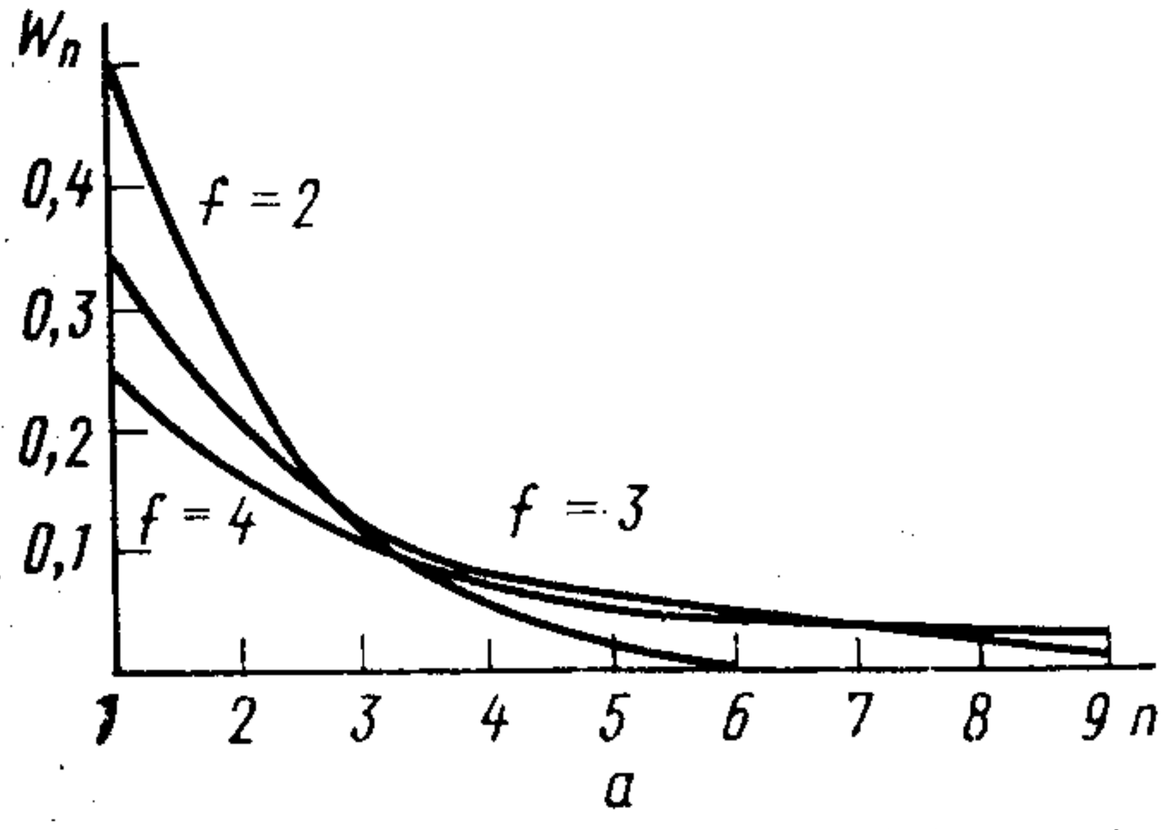


Рис. IV-13. Изменение ММР в зависимости от функциональности (*а*) и степени завершенности реакции (*б*):

а — $\alpha = p = 0{,}3$; *б* — $f = 3$

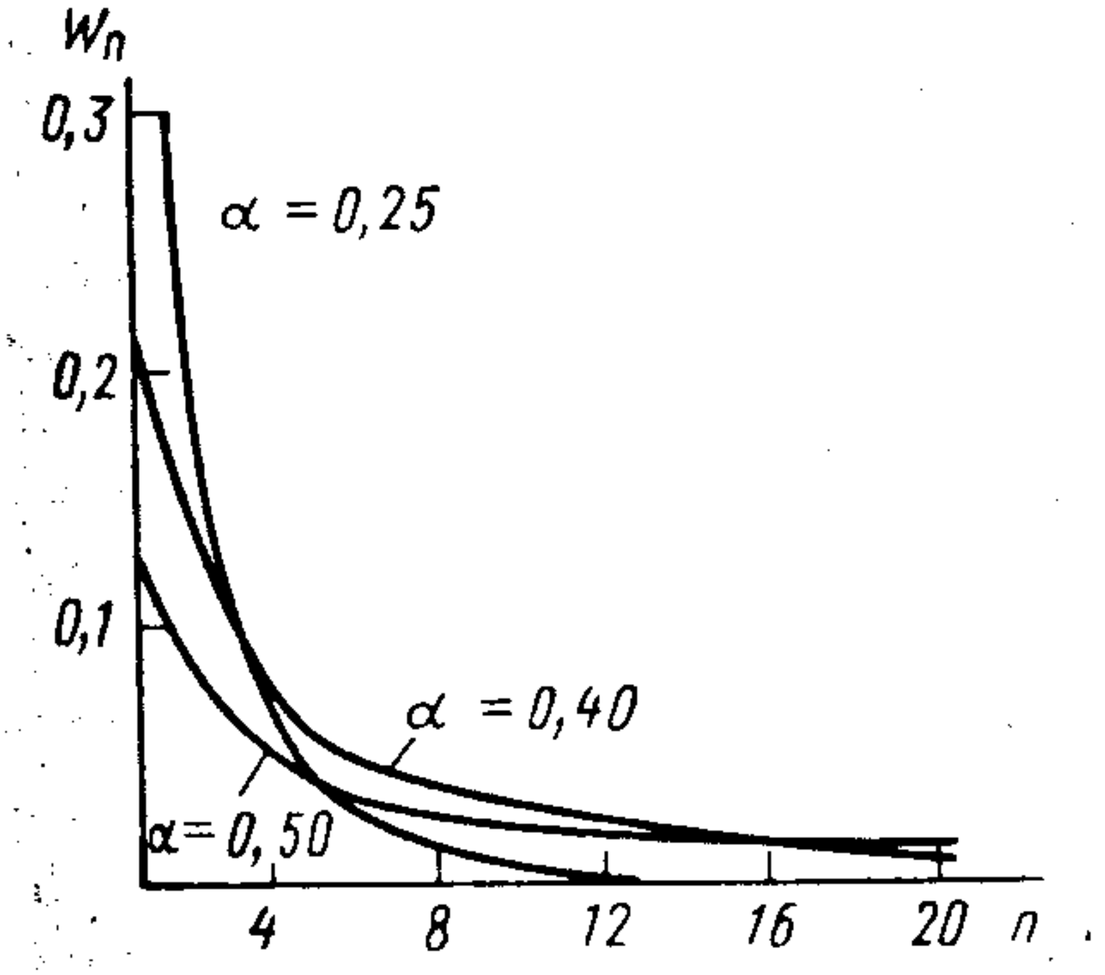
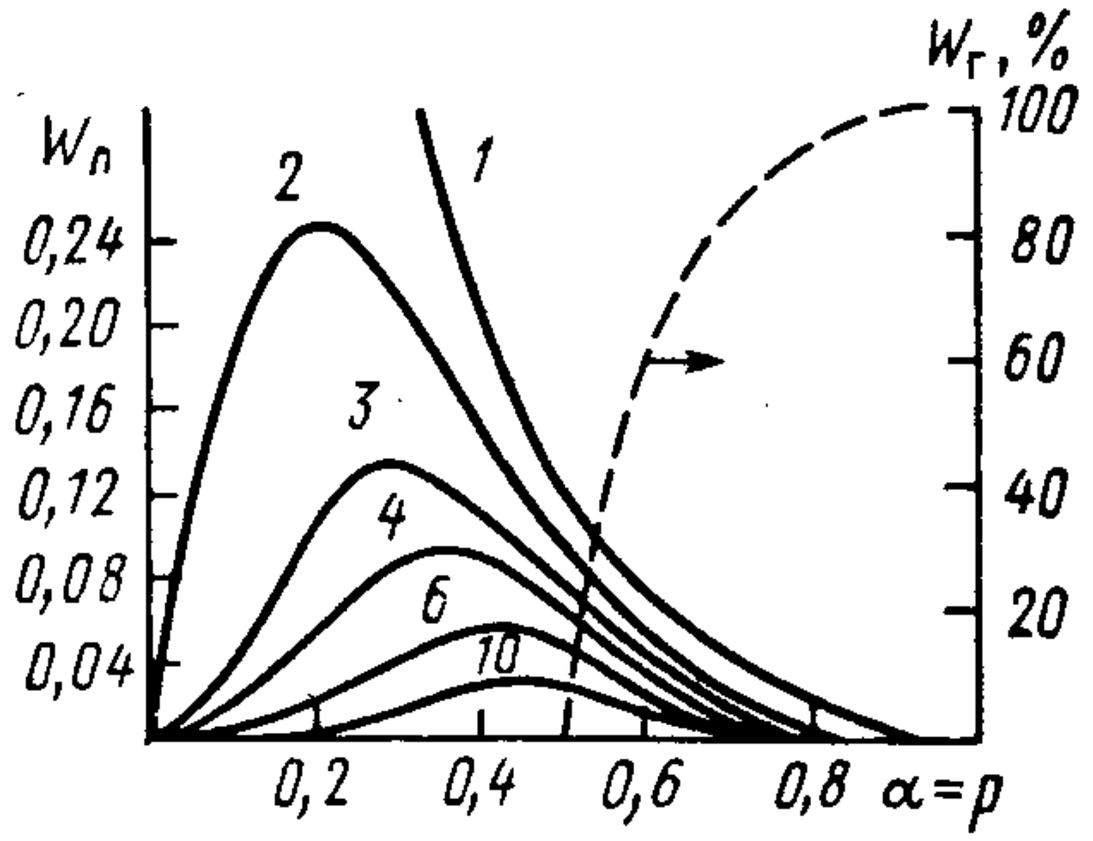


Рис. IV-14. Массовая доля олигомерных молекул с различной степенью полимеризации (цифры у кривых) как функция α при поликонденсации трехфункциональных мономеров ($W_г$ — изменение массовой доли геля в зависимости от степени завершенности реакции)



конденсации двух трехфункциональных мономеров в зависимости от глубины превращения (рис. IV-14) обнаруживают интересную особенность: массовая доля молекул мономера в системе всегда больше доли полимерных молекул любого размера, при этом и доля более длинных молекул ниже, чем доля коротких. В то же время степень завершенности реакции, при которой массовая доля полимера с данным размером молекул максимальна, смещается в сторону более высоких значений p (смещение вправо максимумов на кривых *2—10*, рис. IV-14). Однако ни в одном случае этот максимум не наблюдается после точки гелеобразования.

До точки гелеобразования сумма массовых долей всех типов молекул должна быть равна единице; после точки гелеобразования эта сумма становится меньше единицы по мере увеличения массовой доли геля. Кривая изменения выхода геля в зависимости от p (α) на рис. IV-14 построена в соответствии с уравнением

$$w_г = 1 - \frac{(1-\alpha)^3}{\alpha^3}. \qquad \text{(IV-56)}$$

Среднечисловую степень полимеризации до точки гелеобразования рассчитывают по формуле

$$\bar{n}_n = \frac{1}{1 - pf/2}, \qquad \text{(IV-57)}$$

а среднемассовую — по уравнению

$$\bar{n}_w = \frac{1+p}{[1-(f-1)p]}. \qquad \text{(IV-58)}$$

При критическом значении p (или $p_г$) $\bar{n}_w$ становится бесконечно большим, а значение $\bar{n}_n$ стремится к 4. Отсюда следует, что в момент, предшествующий гелеобразованию, резко возрастает полидисперсность системы (отношение $\bar{n}_w/\bar{n}_n$ велико).

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

Глава 11

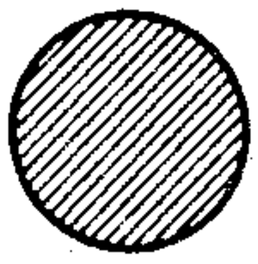
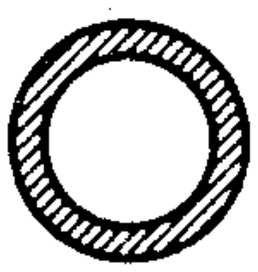
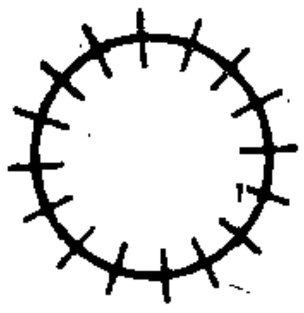
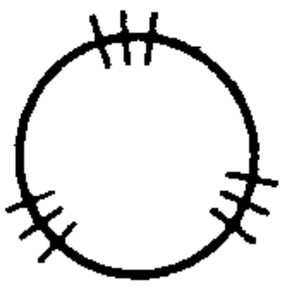
МЕТОДЫ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ СТУПЕНЧАТЫХ РЕАКЦИЙ СИНТЕЗА ПОЛИМЕРОВ

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

Таблица IV-6. Способы проведения поликонденсации

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

Таблица IV-7. Местонахождение реакционной зоны * при поликонденсации

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

* В реакционной зоне протекает стадия образования макромолекул.

По фазовому состоянию реакционной системы:

— гомофазные (все компоненты реакционной системы находятся в одной фазе);

— гетерофазные (компоненты реакционной системы образуют более одной фазы).

По месту нахождения реакционной зоны:

— гомогенные, протекающие в пределах одной фазы (реакционная зона занимает объем одной из фаз);

— гетерогенные, протекающие на границе раздела фаз (реакционная зона локализована на поверхности раздела или около нее).

В соответствии с таким разделением очевидно, что понятия гомо- и гетерофазности неидентичны понятиям гомо- и гетерогенности: система может быть гетерофазной, но реакция образования макромолекул будет протекать только в одной из фаз (т. е. в гомогенных условиях), например эмульсионная поликонденсация (табл. IV-6).

Из табл. IV-6 видно, что в каждом способе (в расплаве, в растворе, в растворе с выпадением полимера, в эмульсии, на границе раздела фаз, в твердой фазе) определенным образом сочетаются фазовое состояние системы и место протекания реакции образования межзвенных связей.

Важным моментом при гетерофазных способах поликонденсации является установление места протекания процесса и его отдельных стадий, т. е. определение реакционной зоны. С местонахождением реакционной зоны связаны основные закономерности процесса; в свою очередь, местонахождение реакционной зоны зависит от конкурирующих процессов массопереноса и химических превращений (табл. IV-7).

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

§ 1. Поликонденсация в расплаве

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

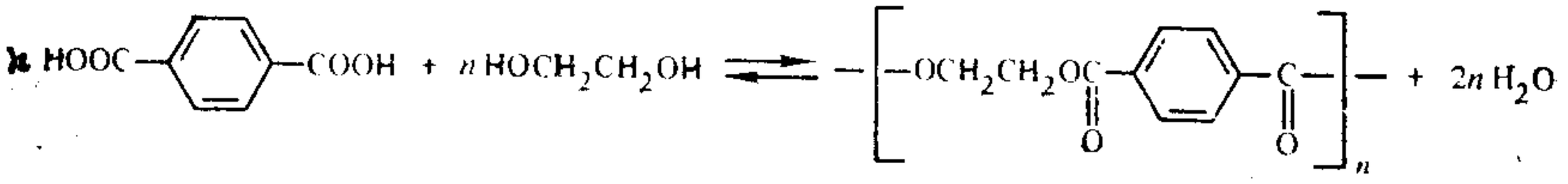
Как правило, равномолярные количества исходных мономеров нагревают при перемешивании при высоких температурах (обычно выше 250°) в токе инертного газа, а на завершающих этапах — в вакууме. Применение высокой температуры способствует понижению вязкости реакционной среды и устранению диффузионных ограни-

чений для взаимодействия функциональных групп олигомеров, а также облегчает удаление низкомолекулярных продуктов. Однако высокие температуры при синтезе полимеров поликонденсацией в расплаве способствуют и протеканию побочных реакций.

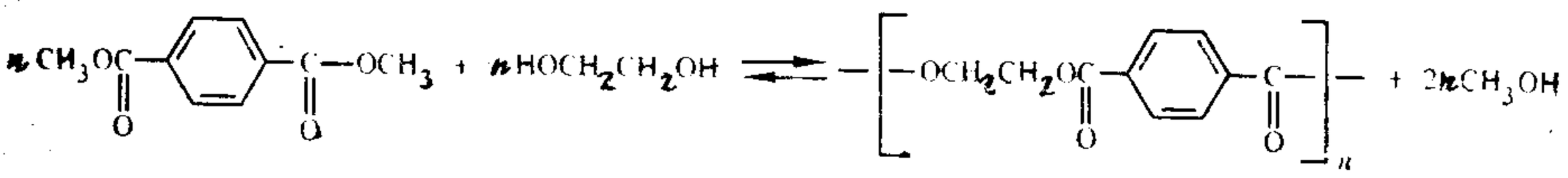
Осуществление процесса в расплаве в основном используют для синтеза полимеров методом обратимой (равновесной) поликонденсации. Таким путем в промышленности получают алифатические полиамиды (полигексаметиленадипамид, полигексаметиленсебацинамид), сложные полиэфиры (полиэтилентерефталат, алкидные полимеры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

Примером необратимого процесса, проводимого в расплаве, является синтез полисульфонов взаимодействием дифенолятов дифенолов и 4,4-дихлордифенилсульфона [см. схему (IV-43)]. Процесс проводят сначала 10 ч при 200°, потом 15 ч при 250°. Удаление из полимера образующегося низкомолекулярного продукта NaCl осуществляют последующей отмывкой водой или переосаждением полимера.

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



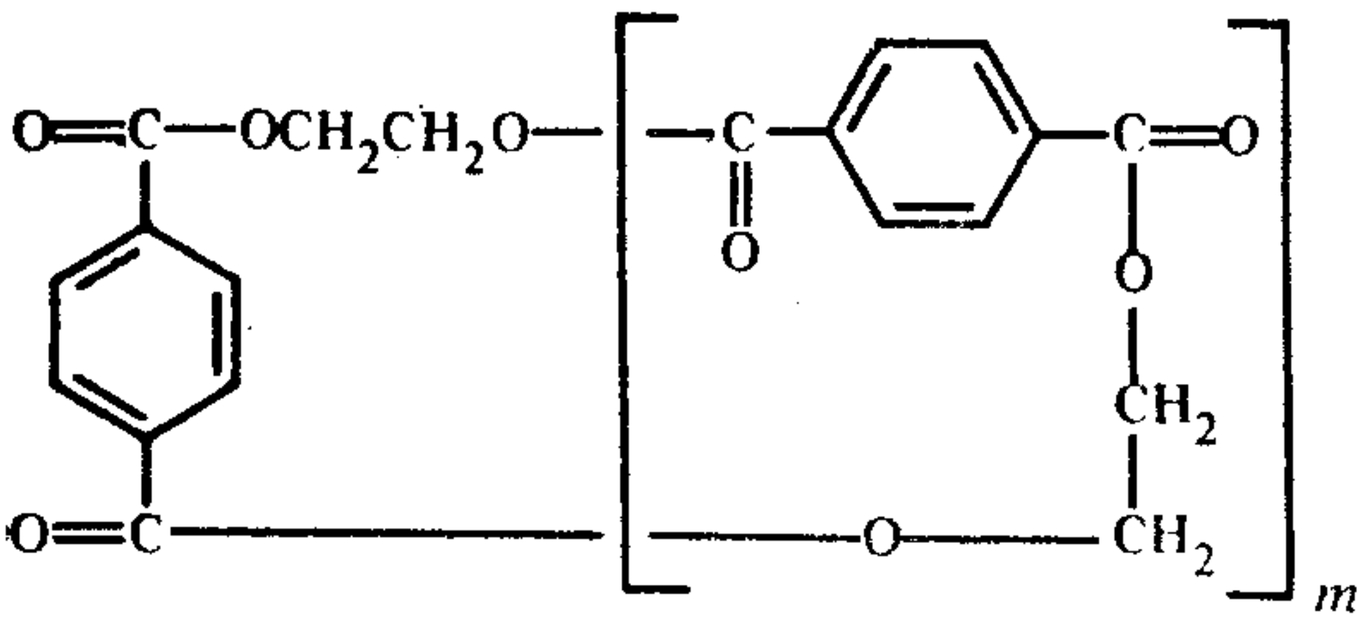
переэтерификацией диметилтерефталата



и переэтерификацией *бис*-(β-гидроксиэтил)терефталата

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

Формирование линейных молекул полиэтилентерефталата сопровождается образованием циклических соединений общей формулы ($m \geqslant 2$)



в количестве 1,3—1,7%. Так как изменение концентрации мономеров при поликонденсации в расплаве невозможно, то единственным путем воздействия на относительное содержание циклов в реакционной смеси является температура (рис. IV-15).

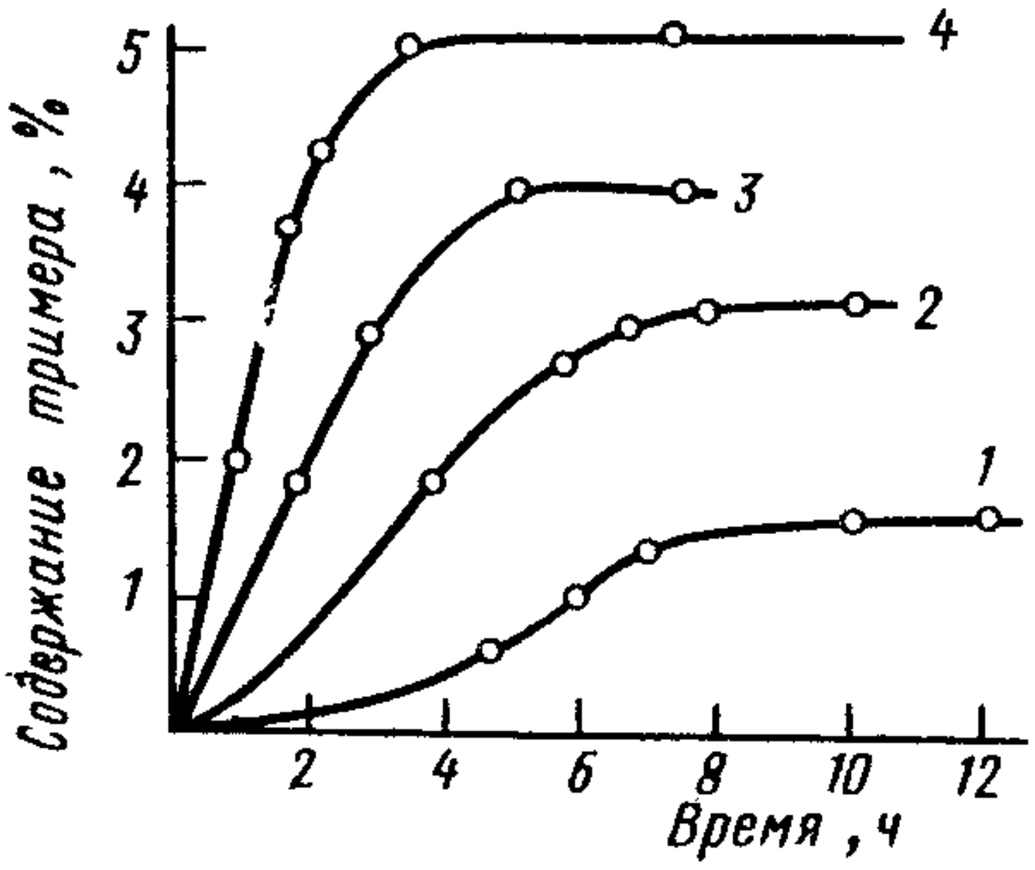
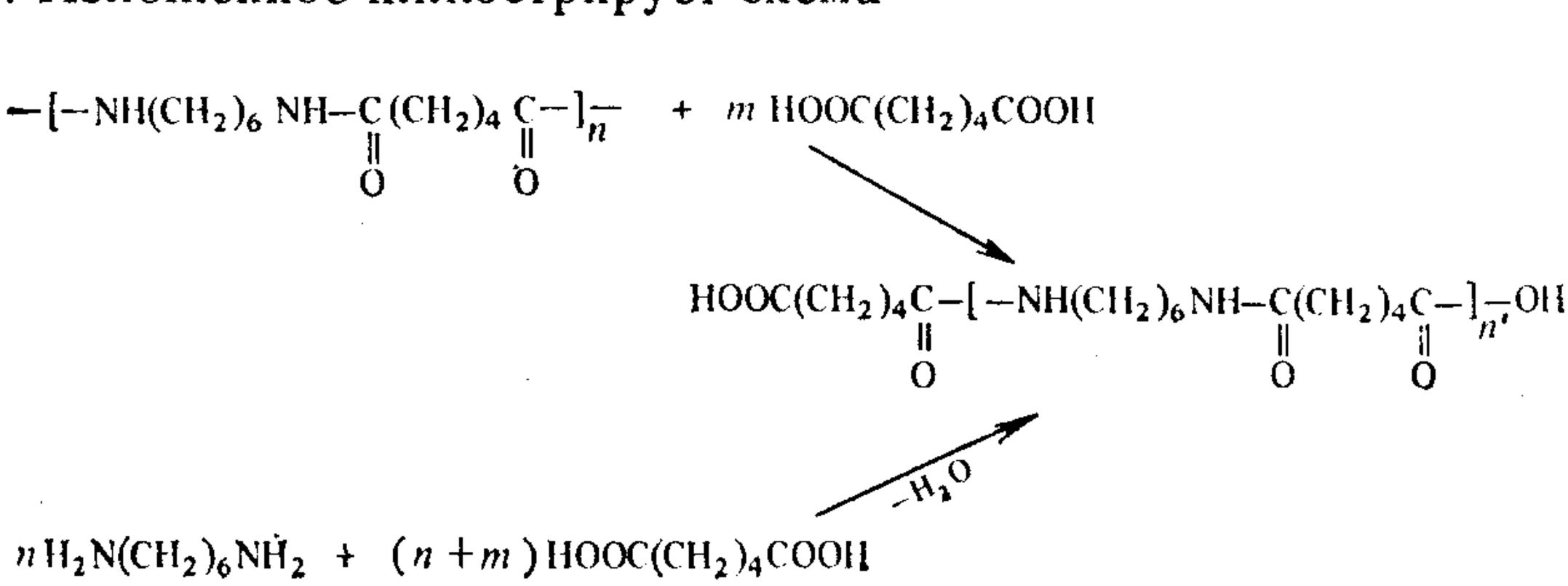


Рис. IV-15. Изменение содержания циклического тримерного олигоэтилентерефталата в процессе синтеза при различных температурах (°С):
1 — 310; *2* — 320; *3* — 330; *4* — 340

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

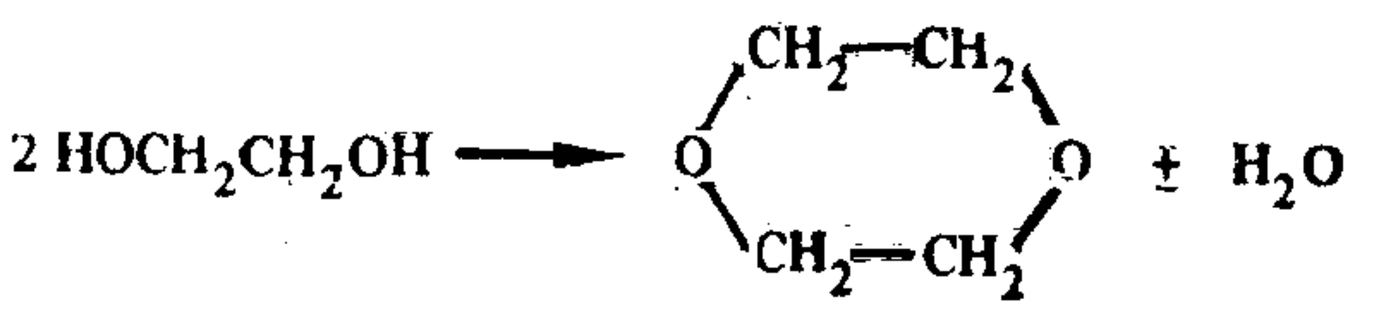


в которой $n' = \frac{1+r}{1-r}$ [уравнение (IV-40)] при

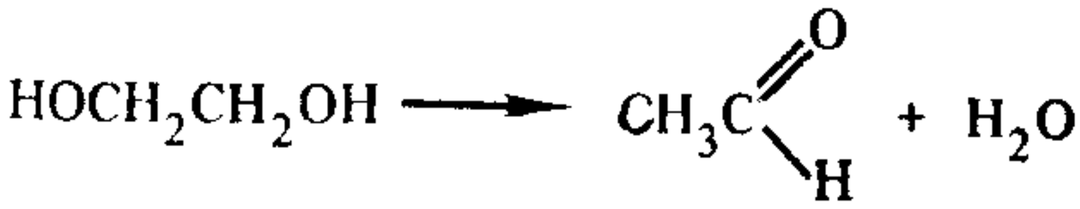
$$r = \frac{2n\,[NH_2]}{2n\,[COOH] + 2m\,[COOH]} = \frac{n\,[NH_2]}{(n+m)\,[COOH]}.$$

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

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



ацетальдегида



и диэтиленгликоля

$$2HOCH_2CH_2OH \rightleftarrows HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OH + H_2O$$

Терефталевая кислота может подвергаться декарбоксилированию:

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

Образующийся в условиях поликонденсации в расплаве полимер при высокой температуре также может подвергаться побочным деструктивным превращениям; так, в процессе высокотемпературного синтеза полиэтилентерефталата он может частично разлагаться с выделением ацетальдегида, CO и CO_2.

Влияние основных факторов на поликонденсацию в расплаве. С увеличением глубины превращения процессов поликонденсации в расплаве молекулярная масса полимера возрастает, причем осо-

бенно сильно в области высоких степеней завершенности (рис. IV-16).

Температура. Повышение температуры в случае обратимой поликонденсации в расплаве приводит к увеличению скорости как прямой, так и обратной реакций, т. е. к более быстрому достижению равновесного состояния, при этом для эндотермических процессов константа равновесия увеличивается, а для экзотермических — уменьшается в соответствии с известным уравнением

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

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

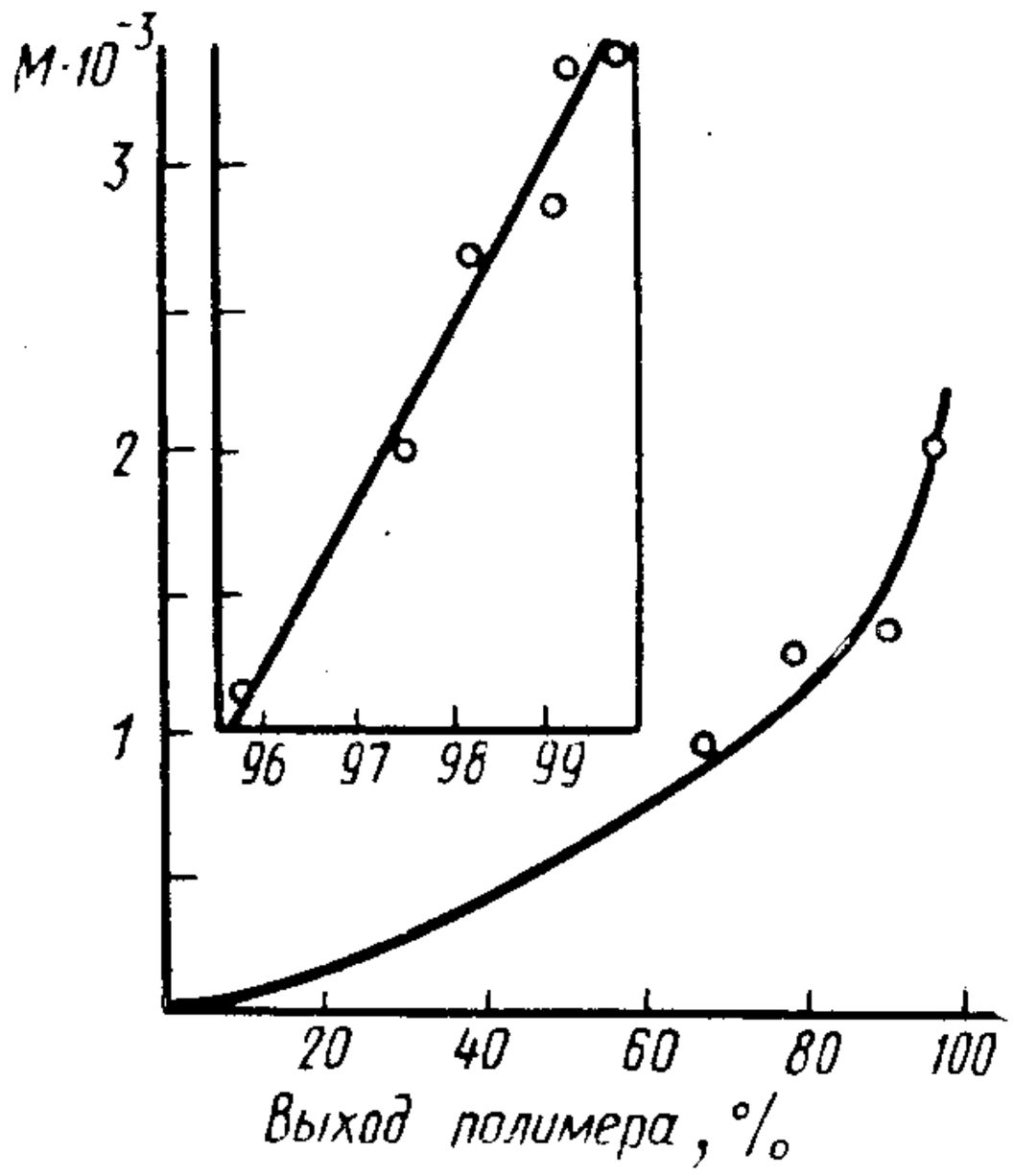


Рис. IV-16. Зависимость от выхода молекулярной массы полимера, образующегося при поликонденсации в расплаве, при 200° гексаметиленгликоля и себациновой кислоты

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

Соотношение мономеров. Зависимость степени полимеризации образующихся в расплаве макромолекул от соотношения мономеров подчиняется уравнению (IV-40); однако даже при равномолярном исходном соотношении мономеров оно может нарушаться за счет протекающих при повышенных температурах побочных превращений или возгонки одного из мономеров. Поэтому для поддержания равномолярного соотношения мономеров при поликонденсации в расплаве прибегают к специальным приемам. Так, при синтезе полиамидов вместо смеси диамина и дикарбоновой кислоты используют их соль, например соль адипиновой кислоты и гексаметилдиамина (АГ-соль):

$$\left[\begin{array}{l} \overset{+}{N}H_3(CH_2)_6\overset{+}{N}H_3 \\ -OOC(CH_2)_4COO- \end{array}\right]$$

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

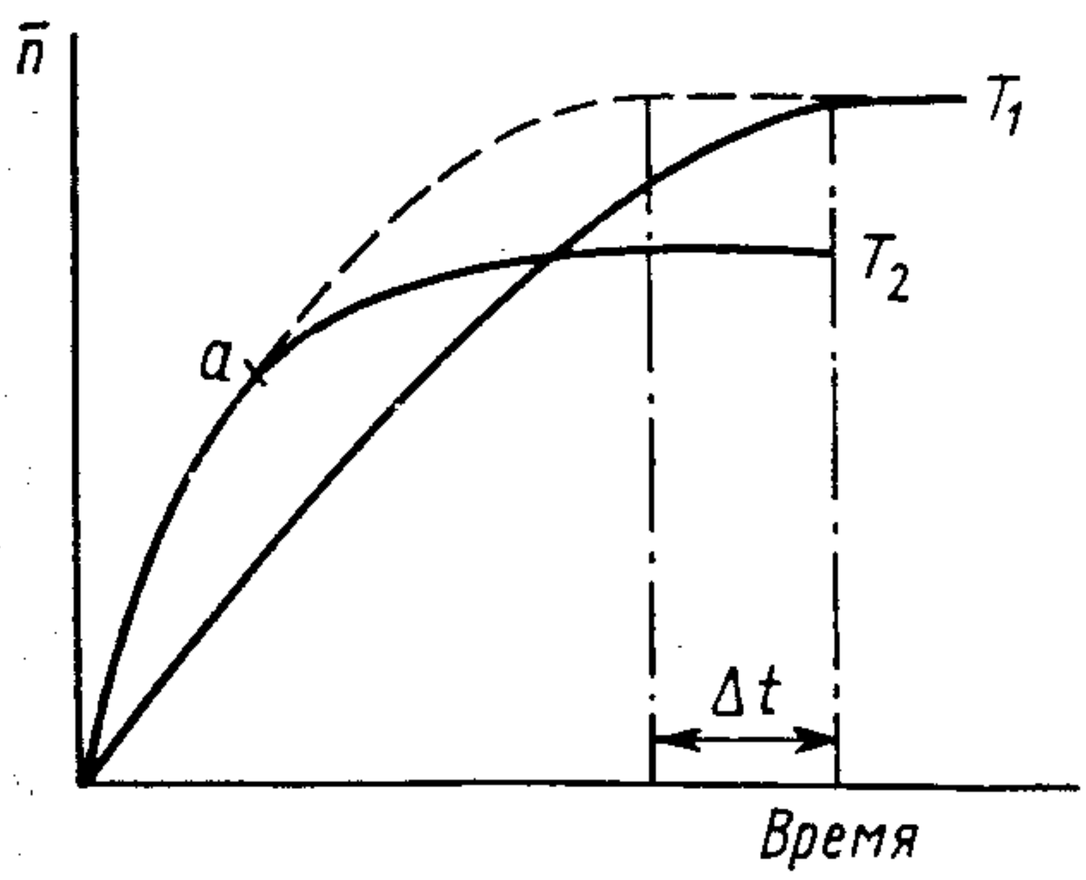


Рис. IV-17. Влияние температуры на степень полимеризации в процессе обратимой поликонденсации при двух температурах ($T_2 > T_1$)

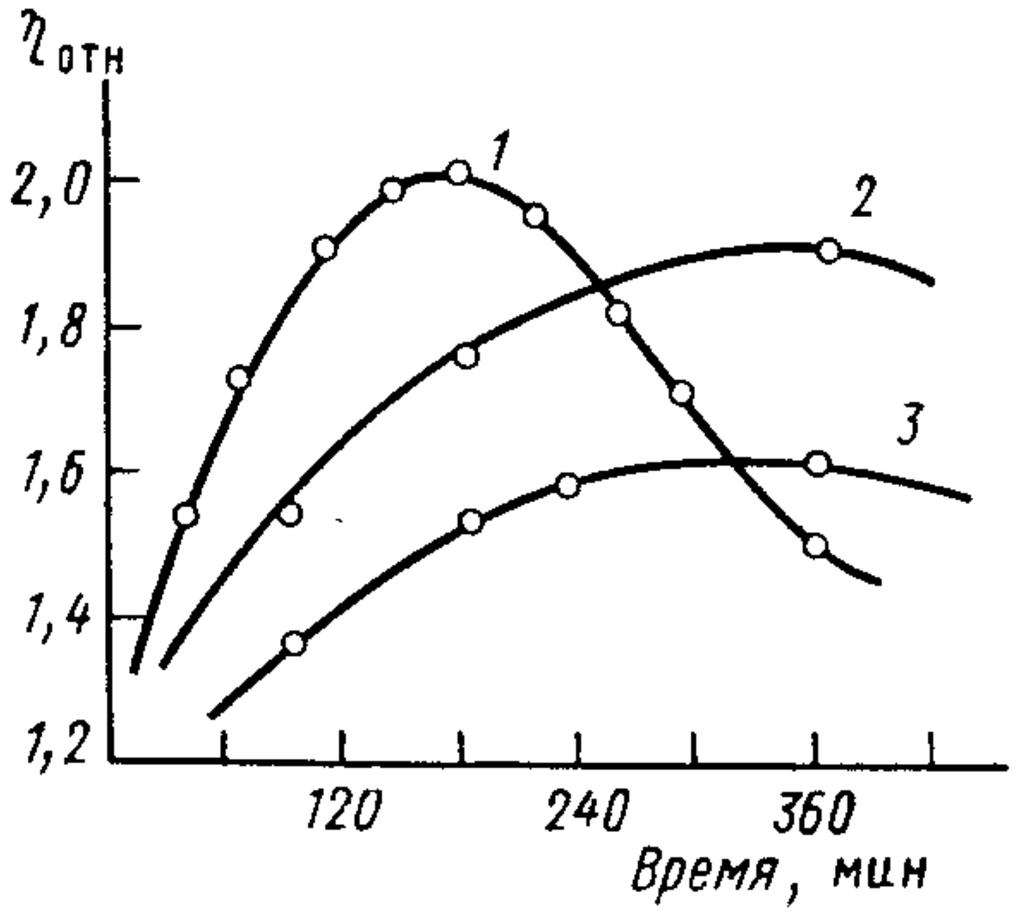


Рис. IV-18. Изменение относительной вязкости полиэтилентерефталата при поликонденсации в присутствии различных катализаторов:
1 — $Ti(OC_4H_9\text{-}н)_4$; *2* — Sb_2O_3; *3* — $Zn(OCOCH_2)_2$

Продолжительность процесса. Обратимые реакции в расплаве протекают медленно, иногда десятки часов. Это обусловлено наличием поликонденсационного равновесия: для получения максимальной молекулярной массы полимера необходимо достигнуть положения равновесия; вблизи же равновесия скорость прямой реакции становится очень малой из-за возрастания скорости обратного процесса. Обычно для ускорения поликонденсации в расплаве используют три основных приема:

— удаление (или связывание) побочного низкомолекулярного соединения;

— проведение начальных стадий при повышенных температурах;

— применение катализаторов, не влияющих на положение поликонденсационного равновесия, но ускоряющих его достижение.

Рис. IV-17 иллюстрирует изменение степени полимеризации в процессе обратимой поликонденсации в расплаве при двух различных температурах. При температуре T_2 на начальной стадии процесса достигается более высокая молекулярная масса, но при рав-

новесии она оказывается ниже в соответствии с уравнением $\bar{n} = \sqrt{\frac{K_p}{[z]}}$. При понижении температуры от T_2 до T_1 (точка a) нарастание молекулярной массы будет происходить в соответствии с зависимостью для низкотемпературного процесса (пунктир на рис. IV-17). Выигрыш во времени при таком введении поликонденсации соответствует отрезку Δt на оси абсцисс.

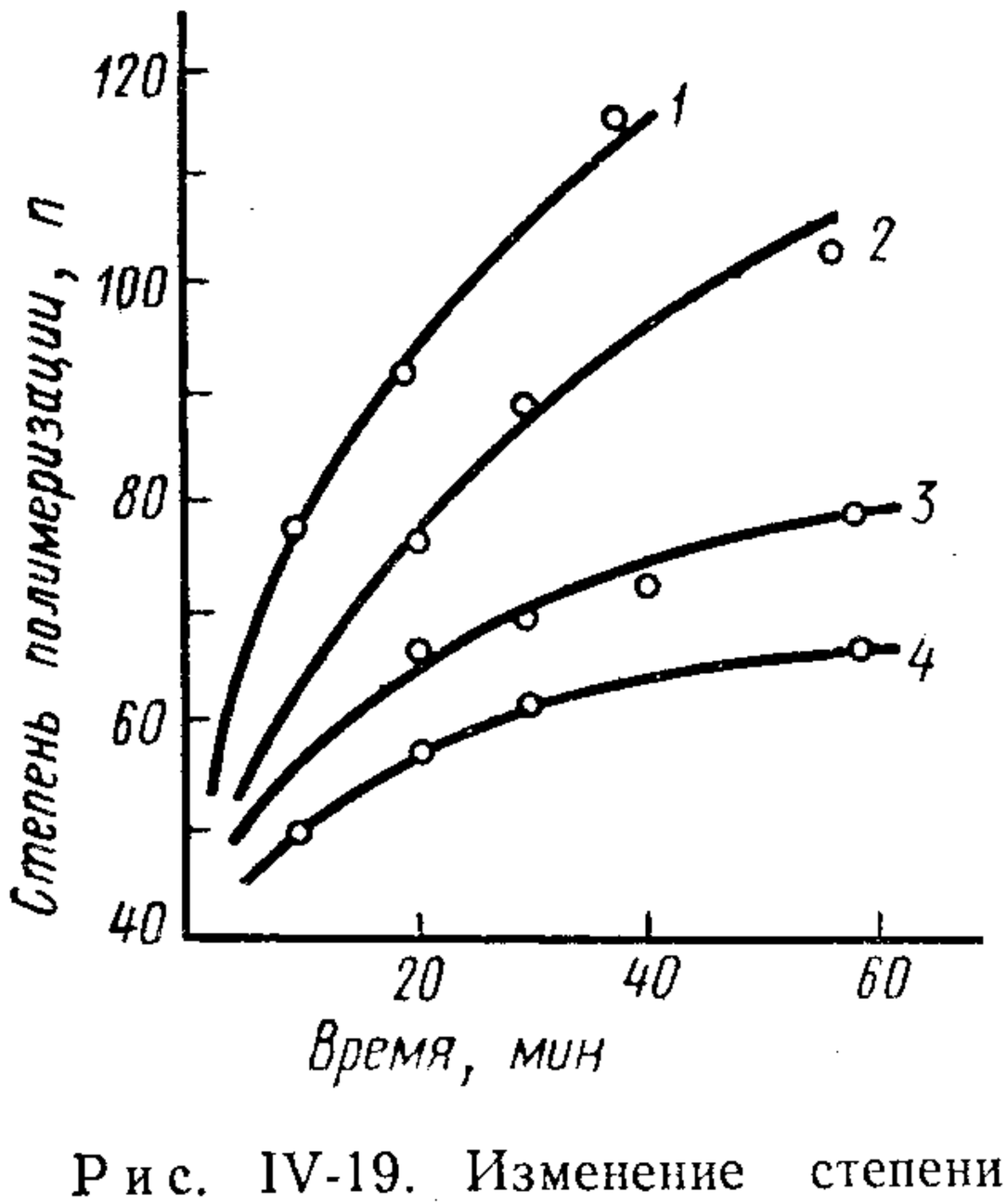


Рис. IV-19. Изменение степени поликонденсации полиэтилентерефталата в процессе поликонденсации при различной толщине расплава, мм:
1 — 0,285; *2* — 0,570; *3* — 1,140; *4* — 2,280

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

В реальных системах процессы каталитической поликонденсации протекают сложнее. Как видно из рис. IV-18, разные катализаторы по-разному влияют как на скорость процесса (скорость нарастания вязкости полимера), так и на максимальное значение молекулярной массы (вязкости). Очевидно, что различная вязкость одного и того же полимера при поликонденсации в присутствии различных катализаторов связана не с изменением положения равновесия (K_p будет одной и той же при одинаковой температуре), а с интенсивностью протекающих побочных реакций. То, что в этом случае протекают побочные превращения макромолекул, свидетельствует уменьшение вязкости полимера после достижения ею максимального значения (рис. IV-18). В связи с возможным участием катализаторов в побочных реакциях их применяют, как правило, в небольших количествах.

Кинетические закономерности поликонденсации в расплаве. Начальные стадии процесса хорошо описываются уравнениями (IV-29) — (IV-31), полученными без учета обратных реакций.

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

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

$$\frac{dp}{dt} = k_1(1-p) - k_2 p[z], \qquad \text{(IV-59)}$$

где k_1 и k_2 — константы скорости прямой и обратной реакций; $[z]$ — количество низкомолекулярного побочного продукта. С учетом (IV-24) (замена p на $\bar{n}$) уравнение (IV-59) можно переписать в виде

$$\frac{dn}{dt} = k_1\left[1 - \frac{[z]\,n}{K_p}(n-1)\right], \qquad \text{(IV-60)}$$

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

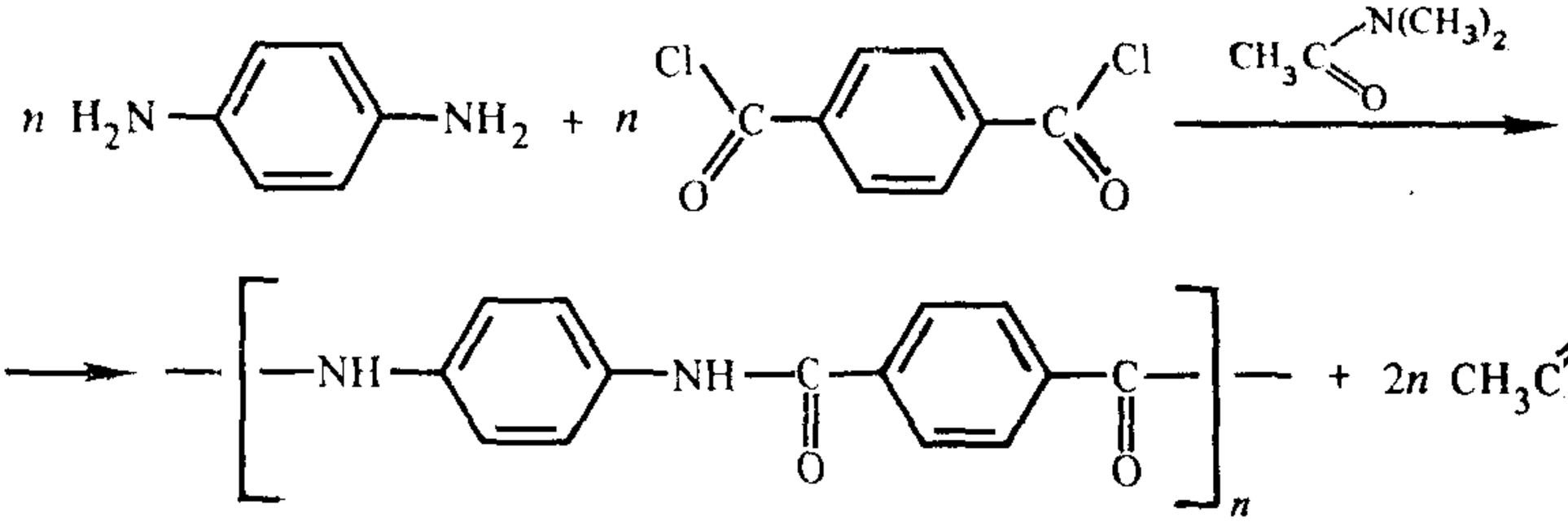
Особенностью глубоких стадий поликонденсации в расплаве является взаимодействие функциональных групп в высоковязкой среде образующегося полимера, когда скорость реакции полимерообразования определяется не реакционной способностью функциональных групп, а скоростью диффузии реакционных центров макромолекул друг к другу. Высокая вязкость расплава затрудняет также и удаление низкомолекулярного продукта, что смещает равновесие в сторону более коротких цепей. Как видно из рис. IV-19, скорость повышения степени полимеризации значительно выше при осуществлении процесса в более тонком слое расплава, т. е. лимитирующей стадией процесса является удаление побочного низкомолекулярного продукта из массы расплава.

§ 2. Поликонденсация в растворе

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

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

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



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

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

В приведенной выше реакции образования поли-*n*-фенилентерефталамида и в некоторых других реакциях дихлорангидридов дикарбоновых кислот с диаминами выделяющийся HCl связывают амидными растворителями (диметилформамид, диметилацетамид, N-метилпирролидон, гексаметилфосфортриамид), а также третичными аминами (пиридин, триэтиламин). В их отсутствие HCl вступает в реакцию с исходными диаминами с образованием нереакционноспособных или малоактивных дигидрохлоридов.

Природа растворителя сложным образом связана со скоростью основной реакции роста цепи при поликонденсации: обычно скорость этого процесса определяется полярностью растворителя, его сольватирующей способностью и термодинамическим качеством по отношению к образующемуся полимеру. Влияние поликонденсацион-

ной среды чаще изучают на соответствующих модельных реакциях низкомолекулярных соединений. В качестве примера приведены константы скоростей модельной реакции *м*-нитроанилина с бензоилхлоридом в среде различных растворителей при 100°:

Растворитель . . .	CCl_4	Изопропанол	Бензол	Нитробензол	Бензонитрил
k, л/(моль·с) . . .	0,36	1,00	1,41	36,1	300

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

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

На рис. IV-20 приведена зависимость константы скорости синтеза поликарбоната поликонденсацией дифенилолпропана с его *бис*-хлорформиатом:

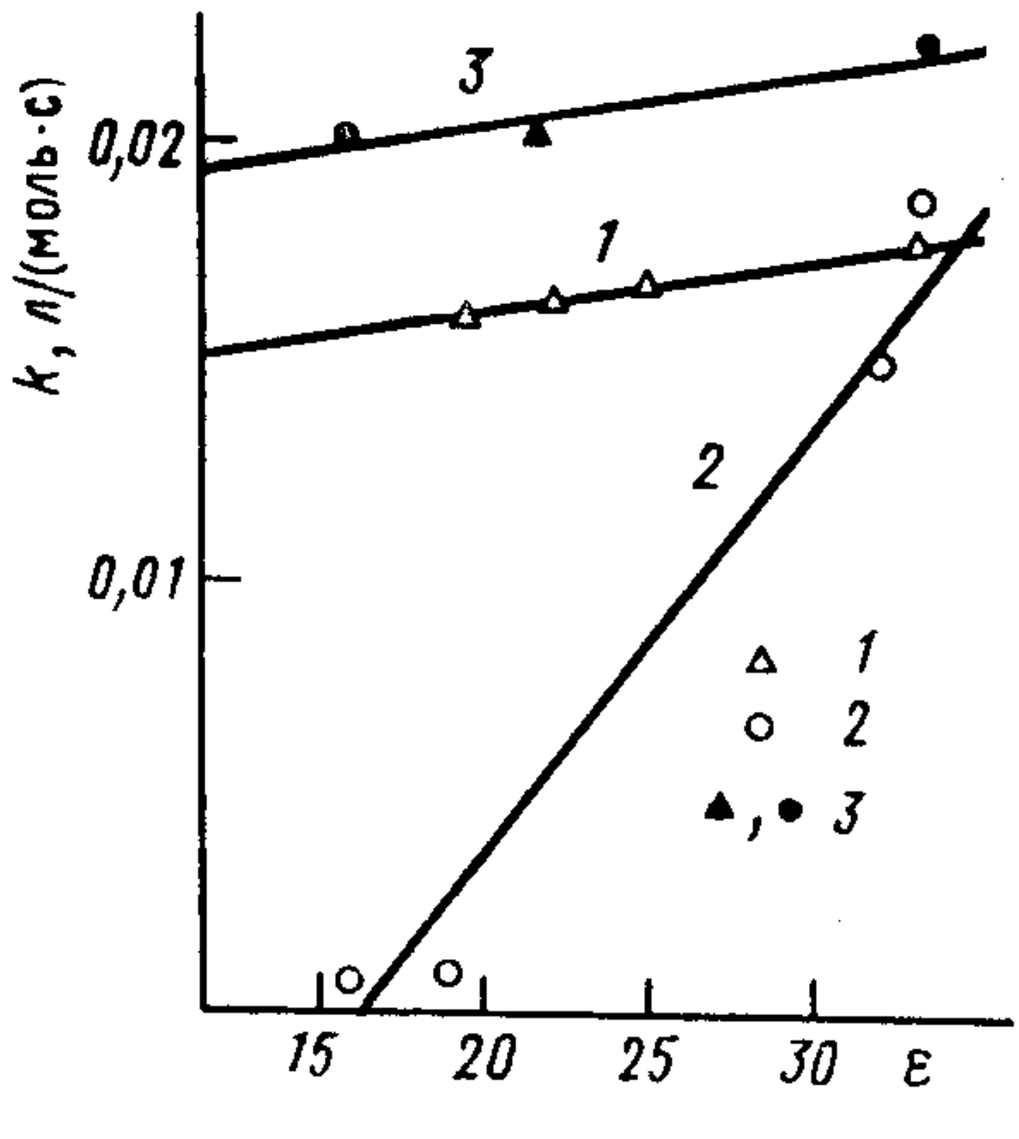
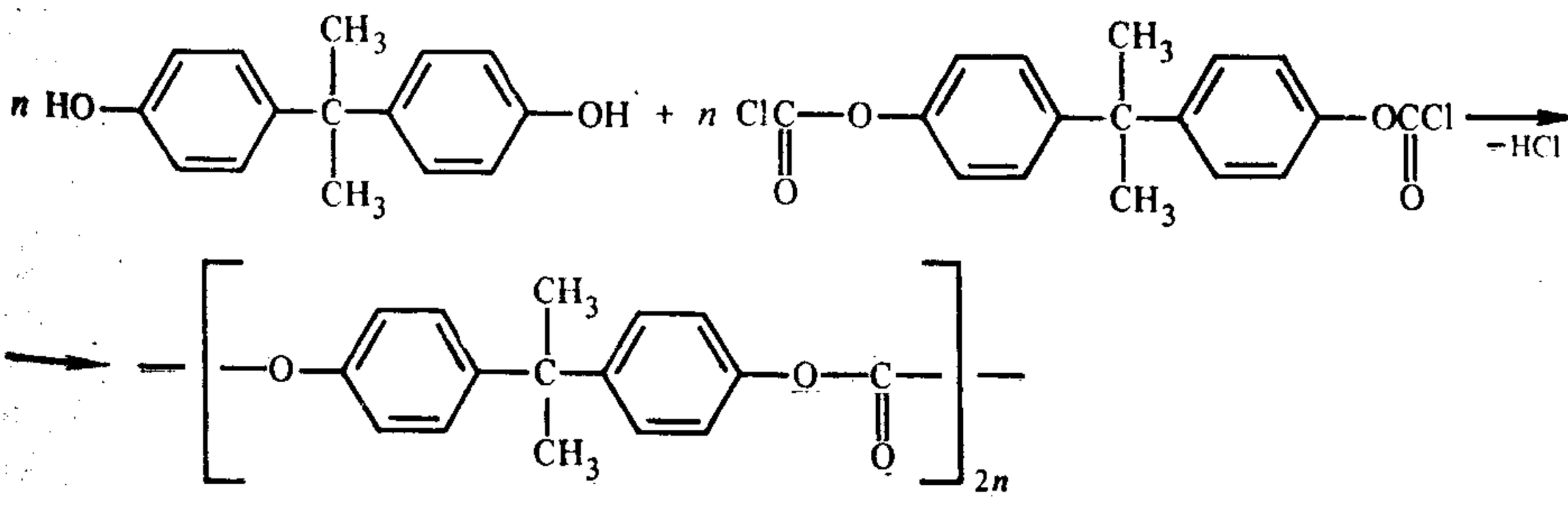


Рис. IV-20. Зависимость константы скорости поликонденсации дифенилолпропана с его *бис*-хлорформиатом (синтез поликарбоната) от диэлектрической проницаемости смешанного растворителя:

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



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

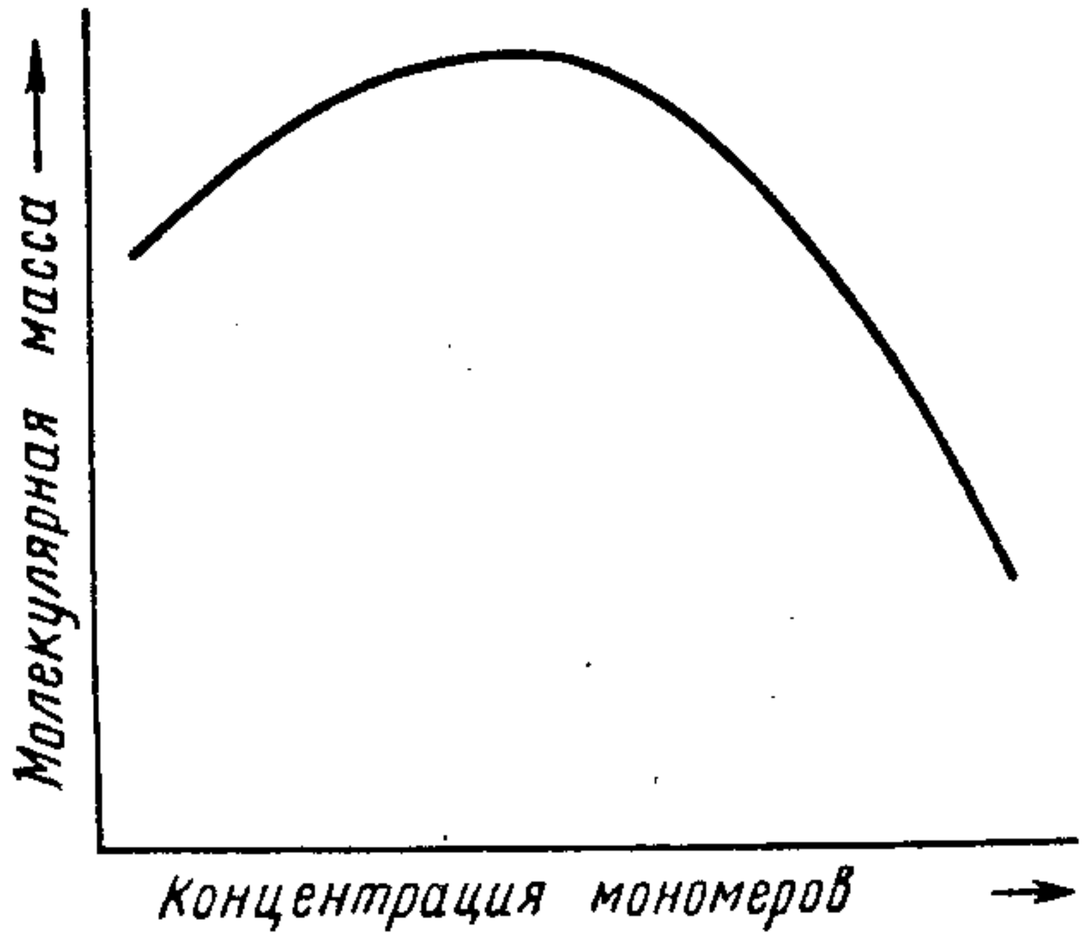


Рис. IV-21. Общий вид зависимости молекулярной массы полимера от концентрации мономеров при поликонденсации в растворе

С понижением концентрации мономеров в растворе, как отмечено выше, возрастает доля реакций циклизации из-за уменьшения вероятности межмолекулярных взаимодействий функциональных групп. Однако в зависимости от природы растворителя доля реакции циклизации может существенно изменяться, что видно на примере приведенных ниже данных по выходу циклического лактама в процессе поликонденсации в среде различных растворителей 4-тио-ε-аминокапроновой кислоты

Растворитель	Метилацетофенон	Диметилацетамид	Метанол	Диметилформамид
Выход циклического лактама, %	5,1	17,4	35,8	49,2

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

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

Важным является выбор оптимальной концентрации мономеров: обычно максимальная молекулярная масса полимера достигается при средних концентрациях реагирующих веществ (рис. IV-21). Как полагают, при низких концентрациях мономера

уменьшение размеров образующихся цепных молекул связано с увеличением относительной доли примесей и монофункциональных соединений; при высоких концентрациях рост цепей прекращается вследствие возрастания вязкости и связанных с ней диффузионных ограничений.

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

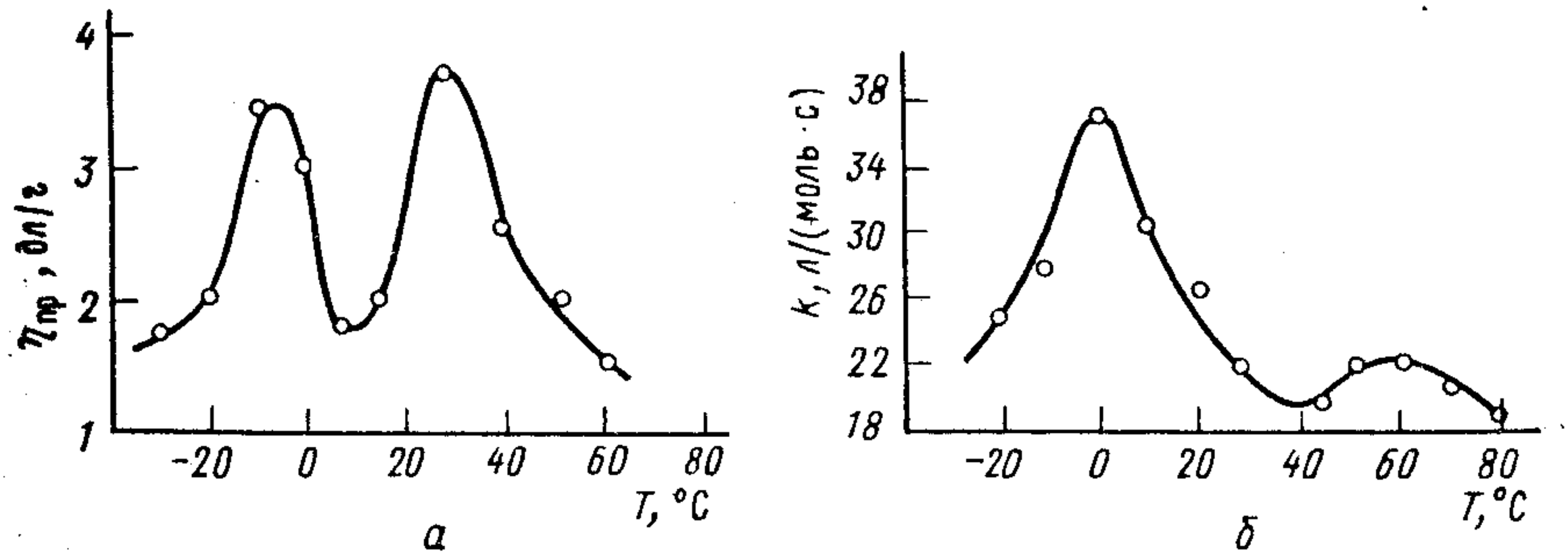


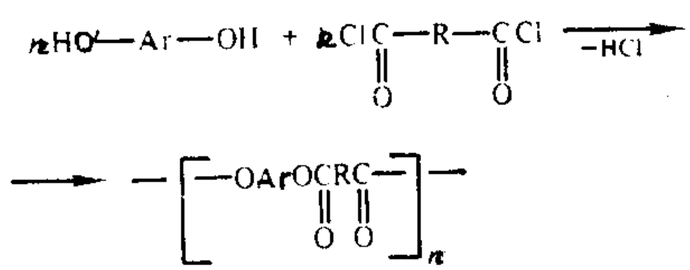
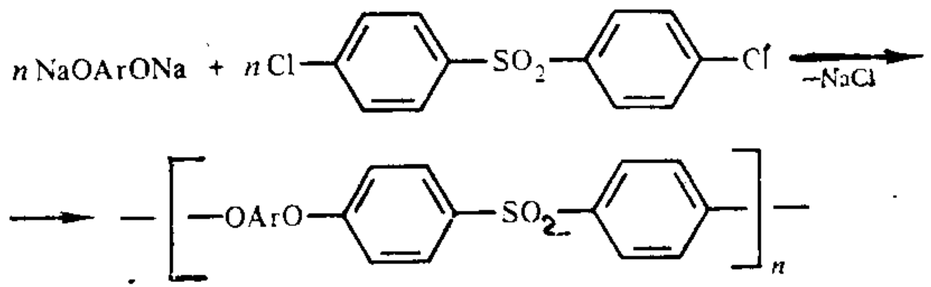
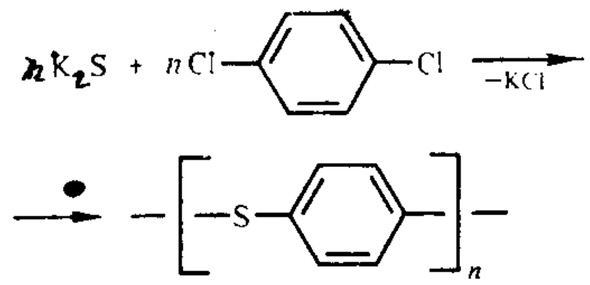
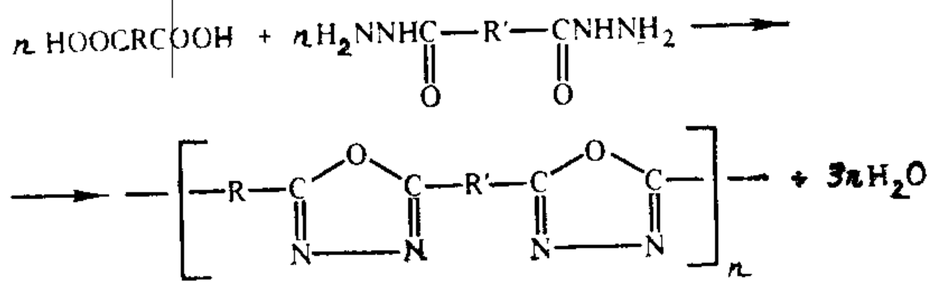
Рис IV-22. Температурная зависимость приведенной вязкости полимера (*а*) и константы скорости реакции модельных веществ (*б*):

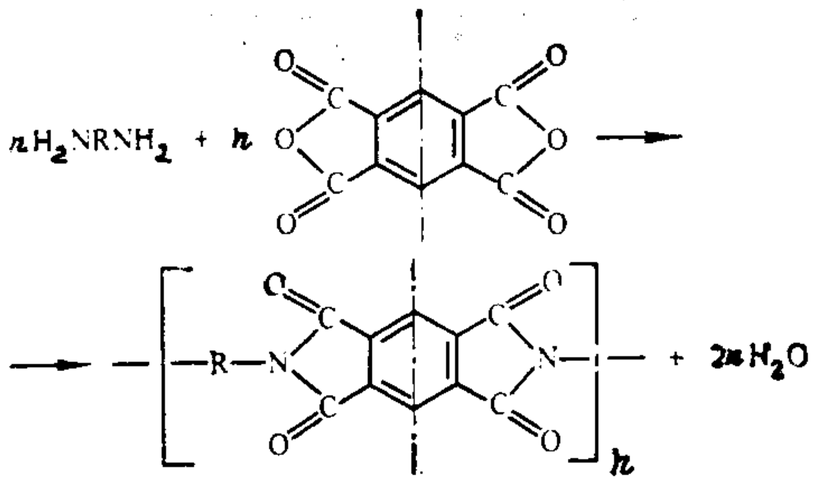
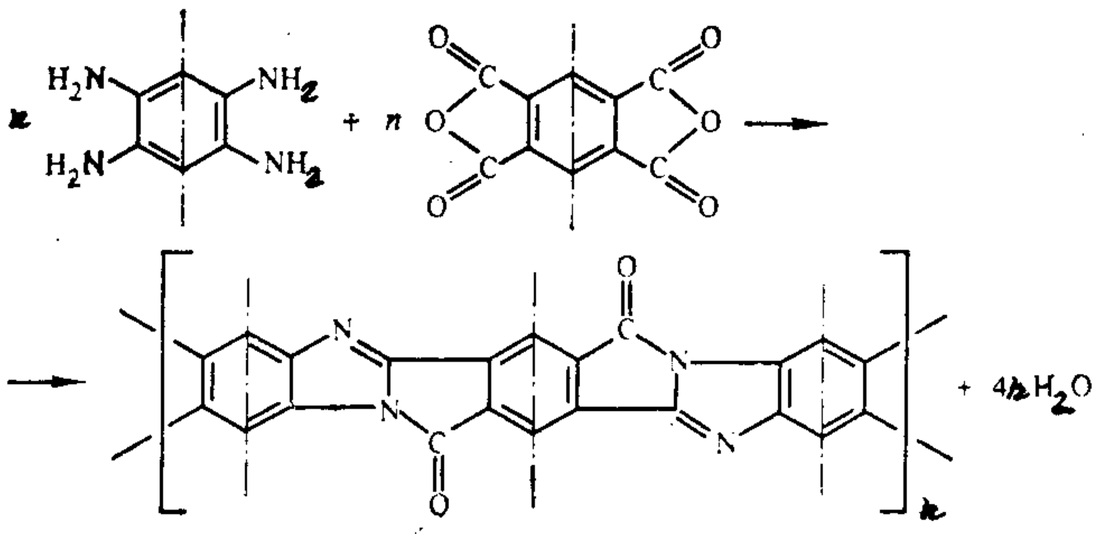
а — поликонденсация дихлорангидрида терефталевой кислоты с 2,2′-дихлор-4,4′-диоксидифенилпропаном; *б* — реакция *м*-хлорбензоилхлорида с *о*-хлорфенолом

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

Влияние температуры в более узких интервалах может быть разнообразным: молекулярная масса полимера может уменьшаться или увеличиваться с повышением температуры; иногда наблюдаются случаи экстремальной зависимости (рис. IV-22). Бимодальные зависимости типа приведенной на рис. IV-22 обычно обусловлены протеканием трех различных по механизму реакций роста цепей: некаталитической, каталитической за счет основного катализа и каталитической за счет нуклеофильного катализа. Изменение соотношения этих трех реакционных потоков и обусловливает сложную зависимость приведенной вязкости полимера от температуры. Эта бимодальная зависимость аналогична температурной зависимости константы скорости модельных веществ (рис. IV-22, *б*), что подтверждает отмеченную выше зависимость между скоростью поли-

Таблица IV-8. Примеры синтеза полимеров высокотемпературной поликонденсацией в растворе

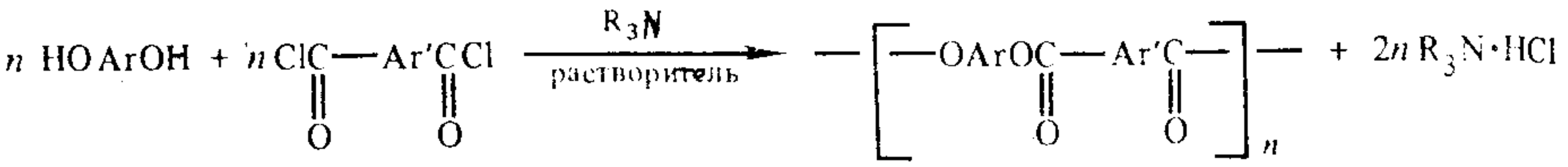
Процесс	Исходные мономеры	Схема реакции	Растворители	Температура, °С
Полиэтерификация	Бисфенолы и дихлорангидриды дикарбоновых кислот		Динил, дитолилметан, нитробензол, хлорнафталин	160—220
Синтез полисульфонов	Бисфеноляты и дихлордиарилсульфоны		Диметилсульфоксид	170—180
Синтез полифениленсульфида	K_2S и дихлорбензол		N-Метил-α-пирролидон	220—250
Поликонденсация с циклодегидратацией (синтез полиоксадиазолов)	Дикарбоновые кислоты и дигидразиды дикарбоновых кислот		Олеум	120—150

Поликонденсация с циклодегидратацией (синтез полиимидов)	**Диамины и диангидриды тетракарбоновых кислот**		Полифосфорная кислота	До 200
То же (синтез полипирронов)	Тетраамины и диангидриды тетракарбоновых кислот		Расплавы солей — кислот Льюиса ($SbCl_3$, $BiCl_3$, $AlCl_3$ и др.)	180

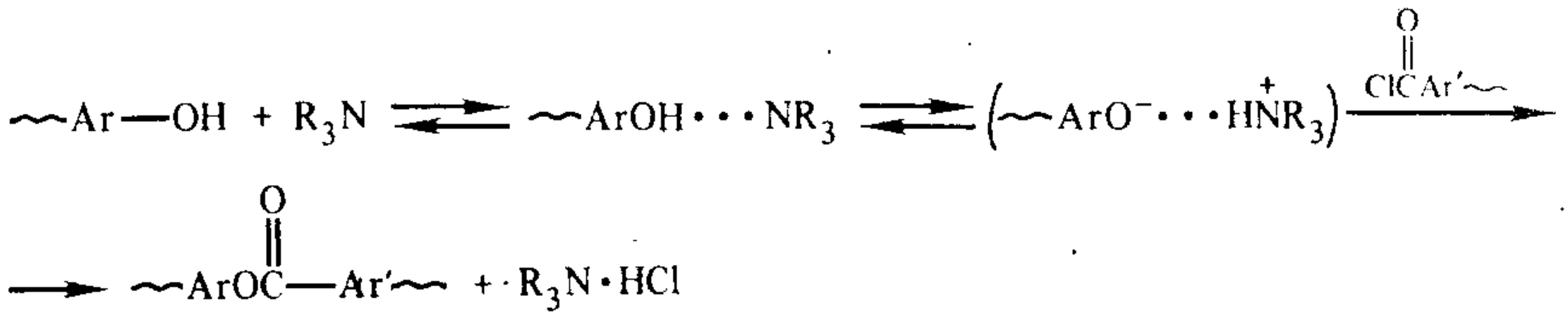
конденсации и молекулярной массой образующихся при этом полимеров.

Высокотемпературную поликонденсацию используют в случае мономеров с относительно низкой реакционной способностью; примеры таких мономеров и реакций образования полимеров на их основе даны в табл. IV-8.

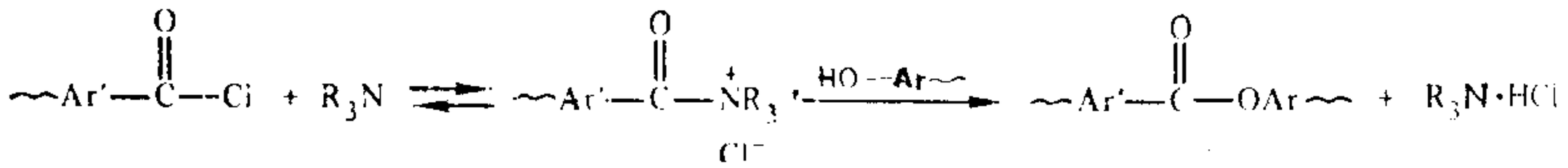
Бинарные растворители часто используют для ускорения стадии образования макромолекул, повышения глубины превращения функциональных групп и, тем самым, молекулярной массы. Так, для синтеза сложных ароматических полиэфиров (полиарилатов) часто применяют смесь неполярного растворителя и третичного амина:



В этом случае третичный амин выполняет сложную функцию, являясь как акцептором выделяющегося HCl, так и катализатором, причем катализ является сложным и протекает по двум механизмам — общеосно́вному:



и нуклеофильному:



Для синтеза ароматических полиамидов взаимодействием дихлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот и ароматических диаминов наиболее эффективными оказались смеси некоторых амидных растворителей. Из рис. IV-23 видно, что в смеси двух амидных растворителей (гексаметилфосфортриамид—N-метил-α-пирролидон и гексаметилфосфортриамид — диметилацетамид) образуется довольно высокомолекулярный полимер. В то же время в других смесях (диметилацетамид—N-метил-α-пирролидон) получен сравнительно низкомолекулярный продукт. Этот эффект объяснен образованием в смесях с гексаметилфосфортриамидом комплекса между молекулами растворителей, который обладает большей растворяющей способностью по отношению к полимеру.

Еще одним приемом для повышения растворяющей способности растворителя является введение в его состав солей некоторых ме-

таллов — LiCl, $CaCl_2$, $MgCl_2$ и др. Как следует из рис. IV-24, введение LiCl в состав диметилацетамида при синтезе поли-*n*-фенилентерефталамида в несколько раз повышает вязкость этого полимера при оптимальном содержании добавки. Этот эффект связан с увеличением скорости основной реакции поликонденсации вследствие повышения растворяющей способности амидно-солевого растворителя. Однако в ряде случаев введение добавок солей металлов оказывает отрицательное влияние на ход поликонденсации вследствие интенсификации побочных реакций.

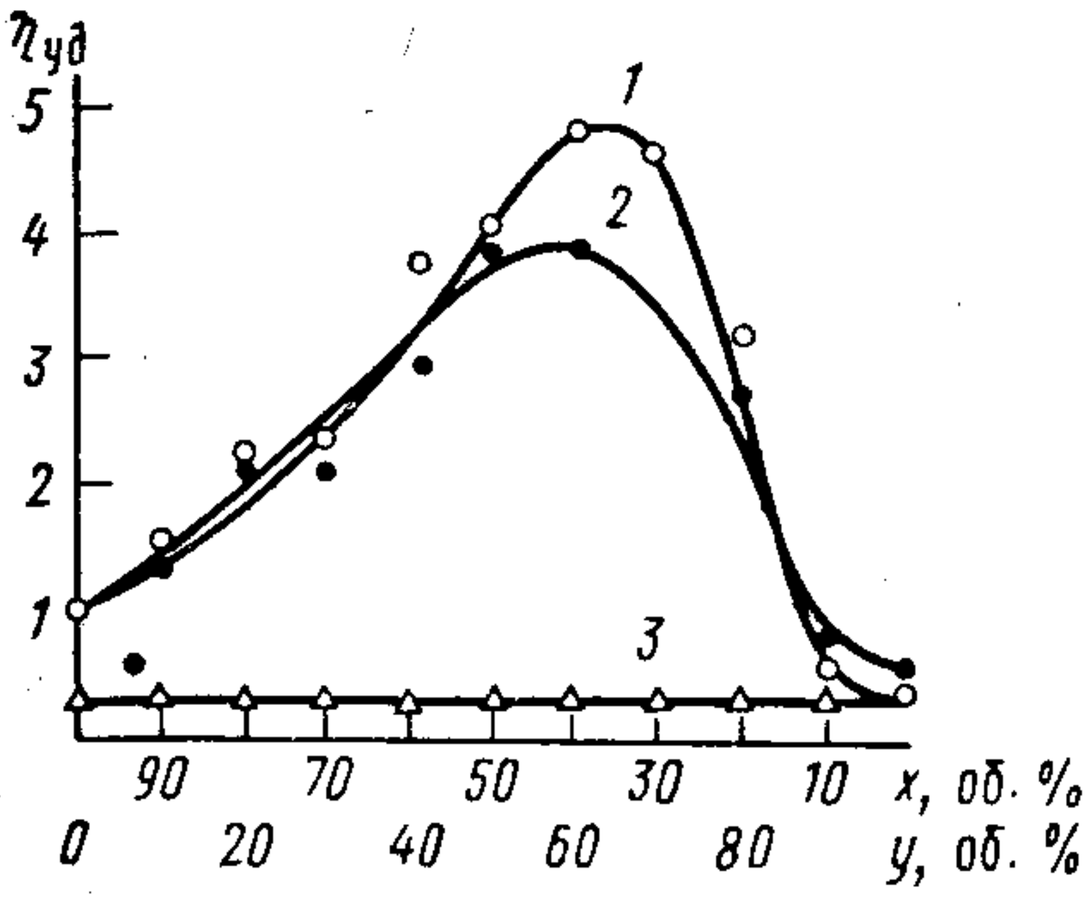


Рис. IV-23. Зависимость удельной вязкости 1%-ного раствора поли-*n*-фенилентерефталамида от состава бинарной смеси растворителей, использованной при синтезе:

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

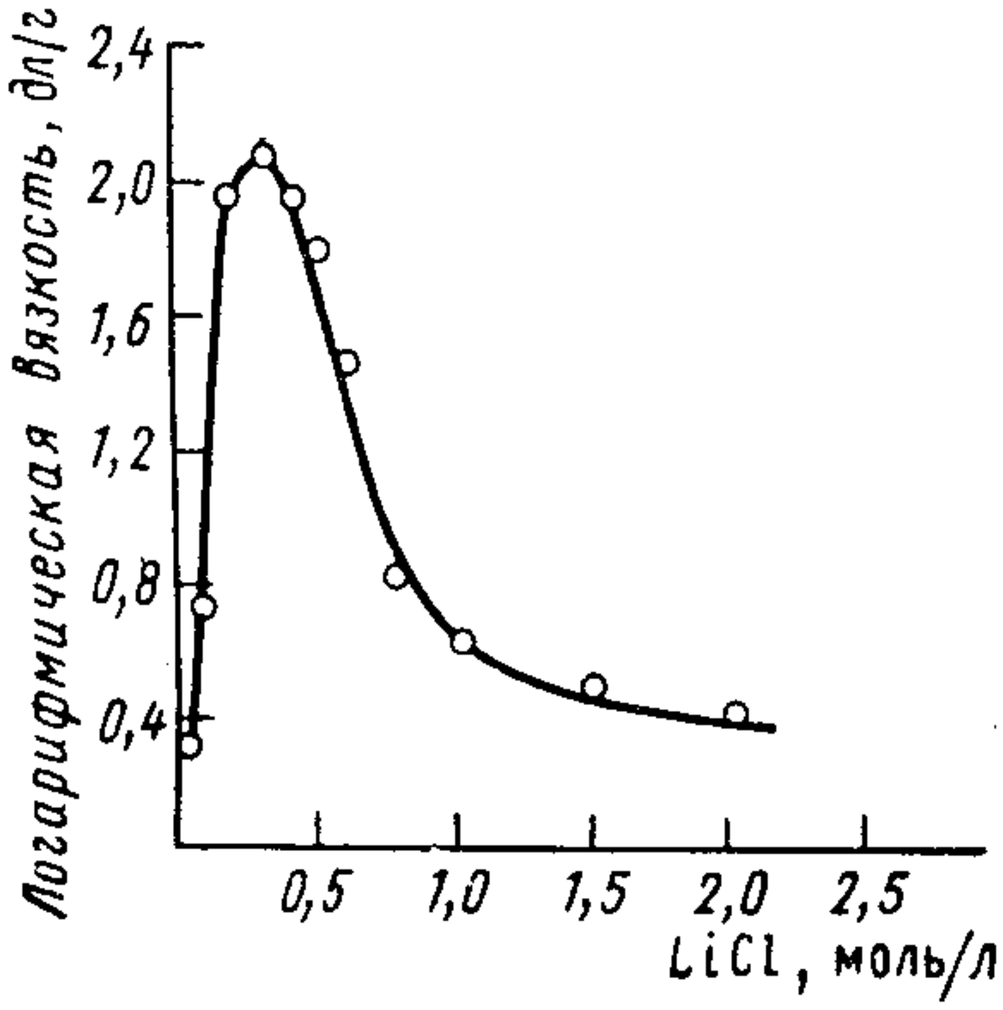


Рис. IV-24. Изменение логарифмической вязкости поли-*n*-фенилентерефталамида при синтезе в диметилацетамиде от концентрации LiCl в реакционной среде

Поликонденсация с самопроизвольным выделением полимера из раствора. В ряде случаев из-за недостаточной растворяющей способности растворителя наблюдается выпадение полимера из раствора, что вызывает отклонение от закономерностей, рассмотренных выше. В отличие от гомогенного процесса почти сразу после выпадения полимера из раствора прекращается рост его молекулярной массы (рис. IV-25), так как в осадке реакции между функциональными группами затруднены, так же как и реакции между олигомерами в растворе и цепными молекулами в осадке.

Несмотря на это, в некоторых случаях удается достигнуть довольно высоких значений молекулярной массы полимера даже при его выделении из раствора (см. рис. IV-24): поли-*n*-фенилентерефталамид выпадает из амидно-солевой системы, однако к моменту выпадения вследствие высокой растворяющей способности этой системы успевают сформироваться сравнительно длинные цепи. Для сложных систем, в которых возможны явления ассоциации и струк-

турообразования, затруднено определение таких критериев качества растворителя как параметр растворимости или константы Хаггинса, поэтому за степень сродства полимера и растворителя или растворяющей способности среды принимают степень набухания. В ряде случаев замечено, что с ростом степени набухания полимера, выпадающего из растворителя при синтезе, но набухающего в нем, возрастает длина образующихся макромолекул. Примером является синтез полиарилатов акцепторно-каталитической поликонденсацией дихлорангидрида терефталевой кислоты и фенолфталеина (рис. IV-26).

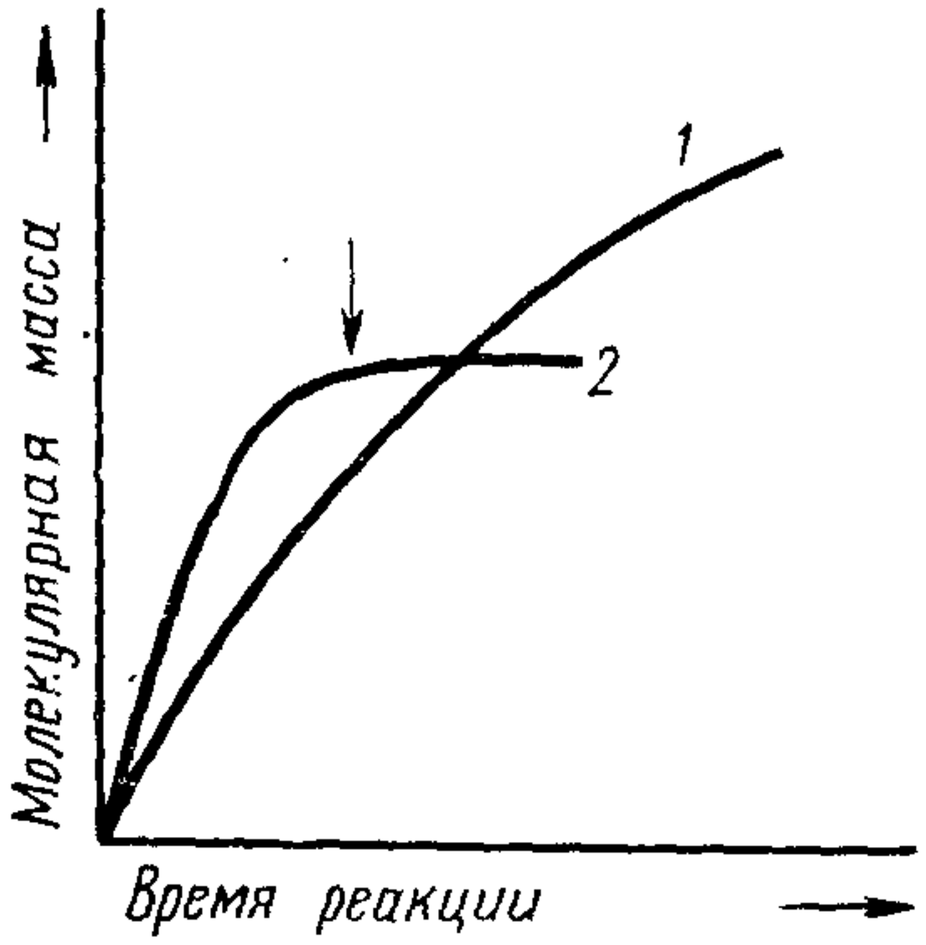


Рис. IV-25. Нарастание молекулярной массы полимера в процессе поликонденсации в гомогенном растворе (*1*) и с выпадением полимера из раствора (*2*) (стрелкой отмечено время выделения полимера из раствора)

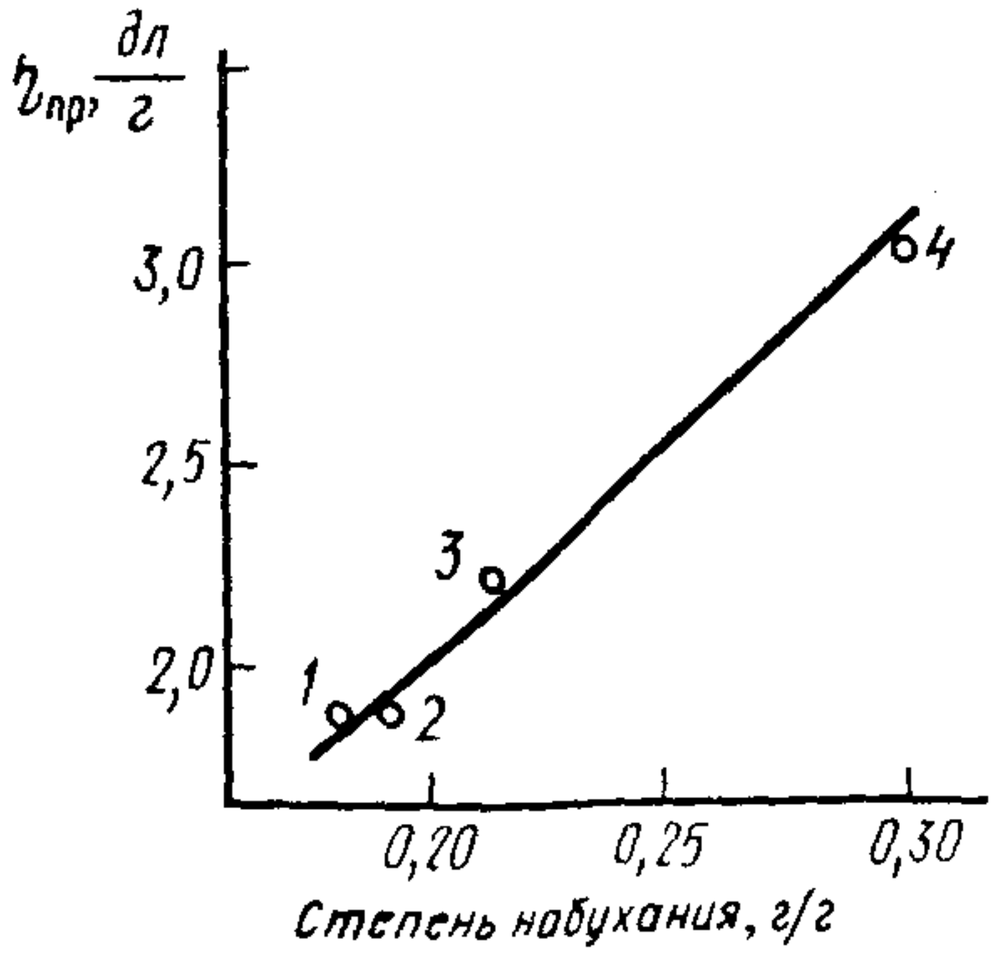


Рис. IV-26. Изменение приведенной вязкости полиарилата на основе дихлорангидрида терефталевой кислоты и фенолфталеина в зависимости от степени набухания полимера в растворителе:

1 — ацетон; *2* — метилэтилкетон; *3*, *4* — смеси ацетон—бензол в объемном соотношении 88 : 12(*3*) и 69 : 31 (*4*)

Из изложенного видно, что наиболее характерно выпадение из раствора жесткоцепных полимеров: чем более жесткими являются формирующиеся в растворе цепи, тем при более низкой концентрации начнется выделение полимера из раствора. Следовательно, чем более жесткой будет макромолекула, тем при более низких концентрациях полимера он будет получаться высокомолекулярным. Эта закономерность наиболее отчетливо прослеживается на примере синтеза в растворе ароматических полиамидов с различным содержанием ароматических циклов пара-структуры (рис. IV-27). Увеличение доли *м*-фениленовых фрагментов в цепи приводит к существенному повышению ее гибкости и как следствие к повышению концентрации, при которой полимер может быть синтезирован высокомолекулярным.

Как видно, поликонденсация с выделением полимера из раствора является довольно сложным процессом, подверженным влиянию

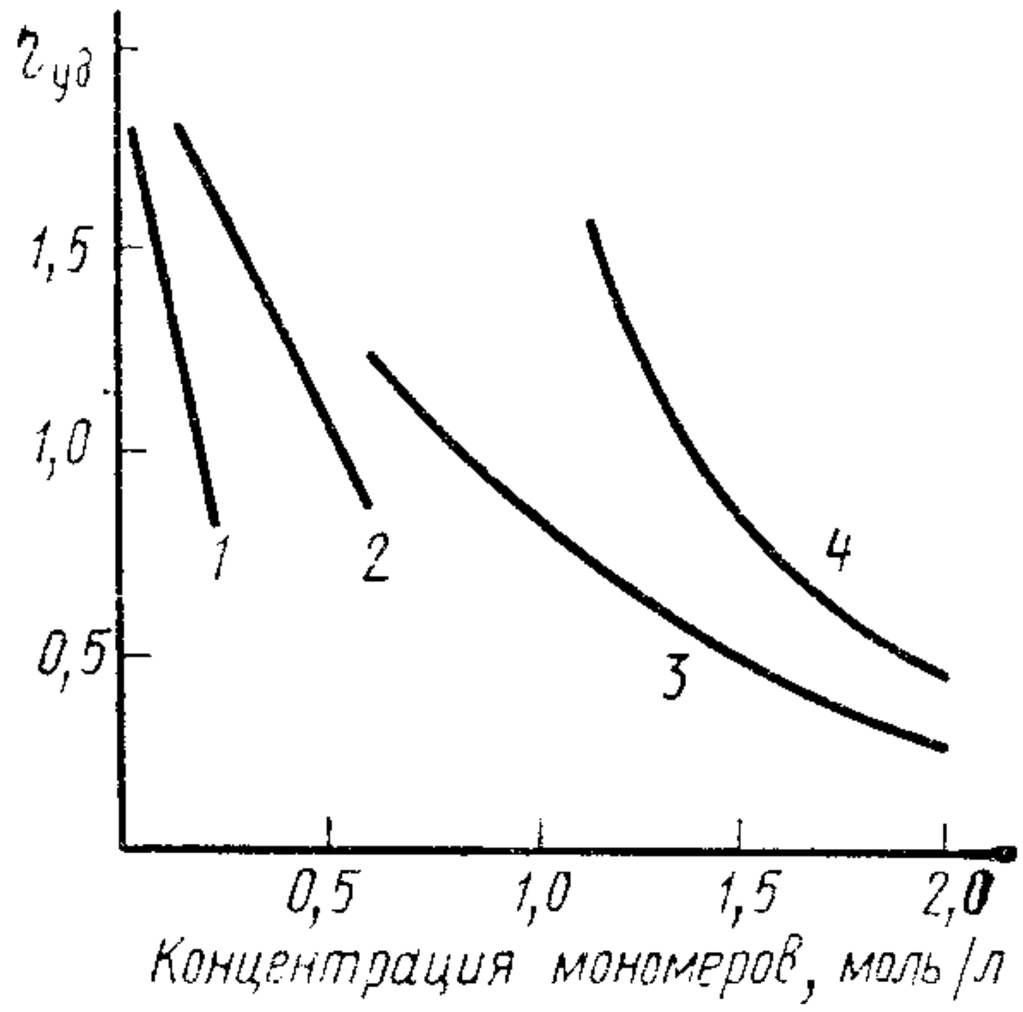
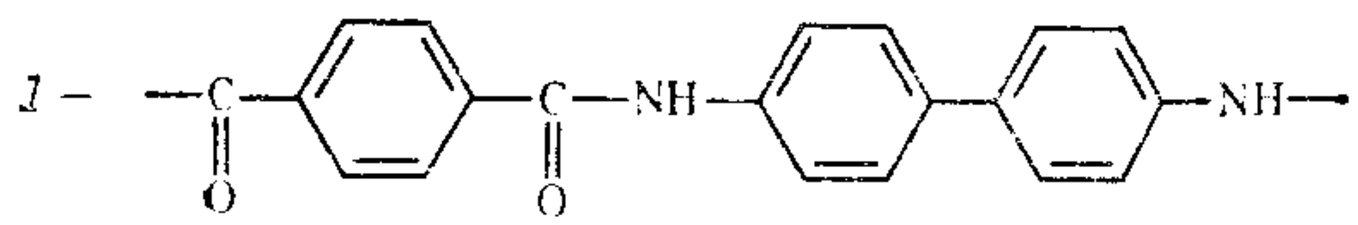


Рис. IV-27. Зависимость удельной вязкости ароматических полиамидов различного строения от концентрации мономеров в исходной реакционной смеси. Формула составного повторяющегося звена полиамидов:



многих факторов, тем не менее этот процесс имеет большое промышленное значение (синтез термостойких ароматических полиамидов).

§ 3. Эмульсионная поликонденсация

Эмульсионная поликонденсация протекает в двухфазных системах, в которых реакционной зоной является объем одной из фаз, а лимитирующей стадией процесса является химическая реакция образования макромолекул (процессы массопереноса и диффузии протекают быстрее химической реакции). Несмотря на гетерогенность системы, поликонденсация протекает в каплях одной из фаз,

как в растворе. Эмульсионная поликонденсация — это процесс, протекающий во внутренней кинетической области (см. табл. IV-7). Примеры синтеза некоторых полимеров эмульсионной поликонденсацией даны в табл. IV-9.

Таблица IV-9. Реакционные системы для эмульсионной поликонденсации на основе дихлорангидридов дикарбоновых кислот

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

* Второй сомономер — дихлорангидриды алифатических дикарбоновых кислот.
** Второй мономер — ароматические дисульфохлориды.
*** Второй мономер — фосген (синтез поликарбонатов).

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

$$\delta > r_к, \qquad \text{(IV-61)}$$

где δ — глубина проникновения реакционной зоны внутрь реакционной фазы; $r_к$ — радиус капли реакционной фазы (эмульсия — это

гетерогенная система жидкость — жидкость, диспергированная каким-либо образом до определенных размеров частиц дисперсной фазы). Глубину проникновения определяют из уравнения

$$\delta = \left(\frac{D^*}{k\,[\mathrm{M}]}\right)^{0,5}, \qquad \text{(IV-62)}$$

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

Из уравнений (IV-61) и (IV-62) следует, что ускорение процессов переноса мономеров в реакционную зону (рост D^*) и уменьшение скорости реакции будут способствовать протеканию поликонденсации по эмульсионному методу. Следовательно, к эмульсионному типу поликонденсации более склонны не очень активные мономеры (k не очень велико), а уменьшение концентрации мономеров также будет способствовать «объемному» течению процесса в капле.

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

$$D^* \sim K_{\text{распр}} \sim \frac{c_1}{c_2}, \qquad \text{(IV-63)}$$

где c_1 и c_2 — концентрации реагентов в реакционной и нереакционной фазах, соответственно. Значит, для эмульсионной поликонденсации необходимы системы с большим коэффициентом распределения мономеров между фазами.

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

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

— возрастание молекулярной массы с увеличением глубины превращения функциональных групп, т. е. подчинение процесса зависимости (IV-24), характерной для поликонденсации в расплаве и в растворе;

— зависимость молекулярной массы от соотношения реагирующих функциональных групп, т. е. подчинение уравнению (IV-40), которое графически представлено на рис. IV-8 и IV-9.

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

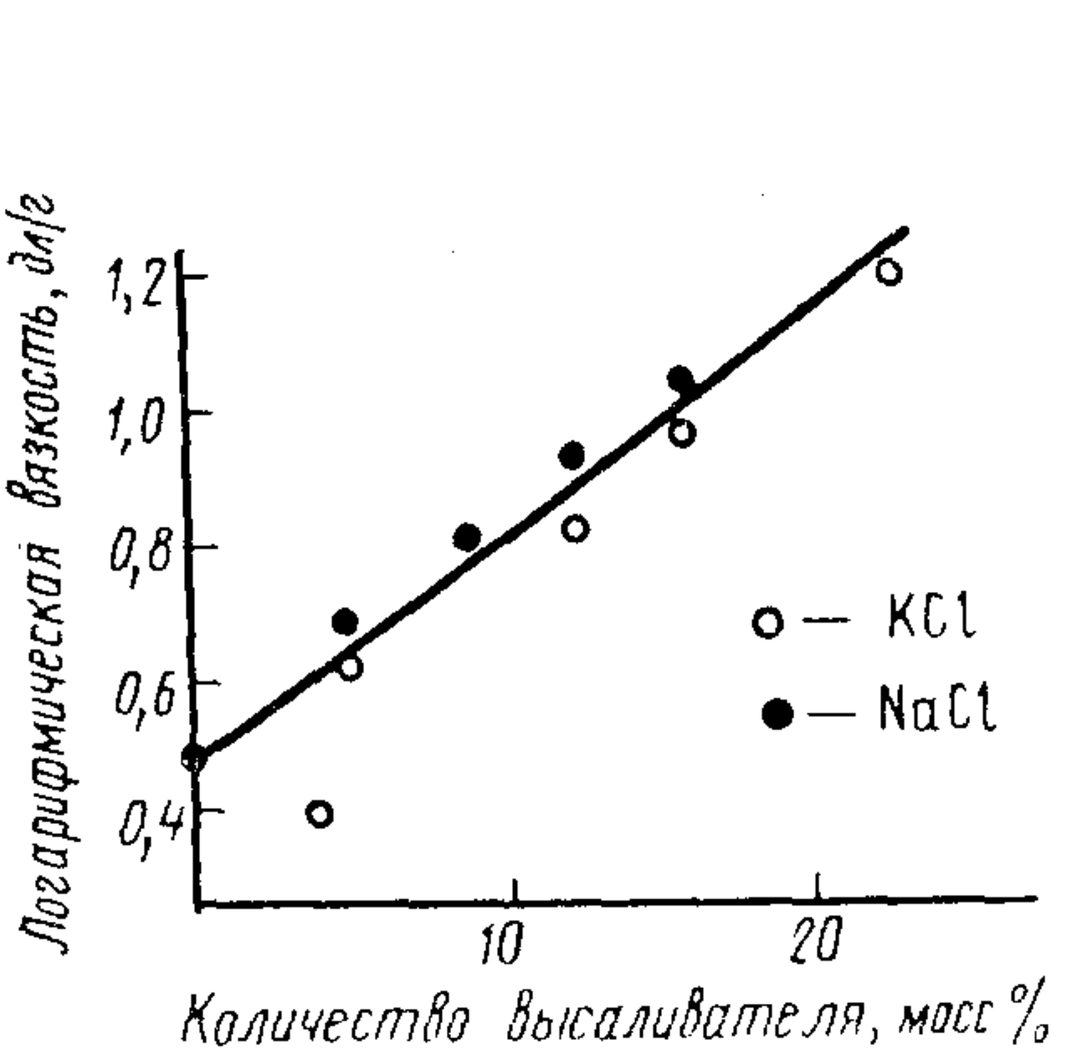


Рис. IV-28. Изменение логарифмической вязкости полимера в зависимости от исходной концентрации высаливателя при эмульсионной поликонденсации Na-бисфенолята дифенилолпропана со смесью дихлорангидридов изо- и терефталевой кислот в системе тетрагидрофуран — вода

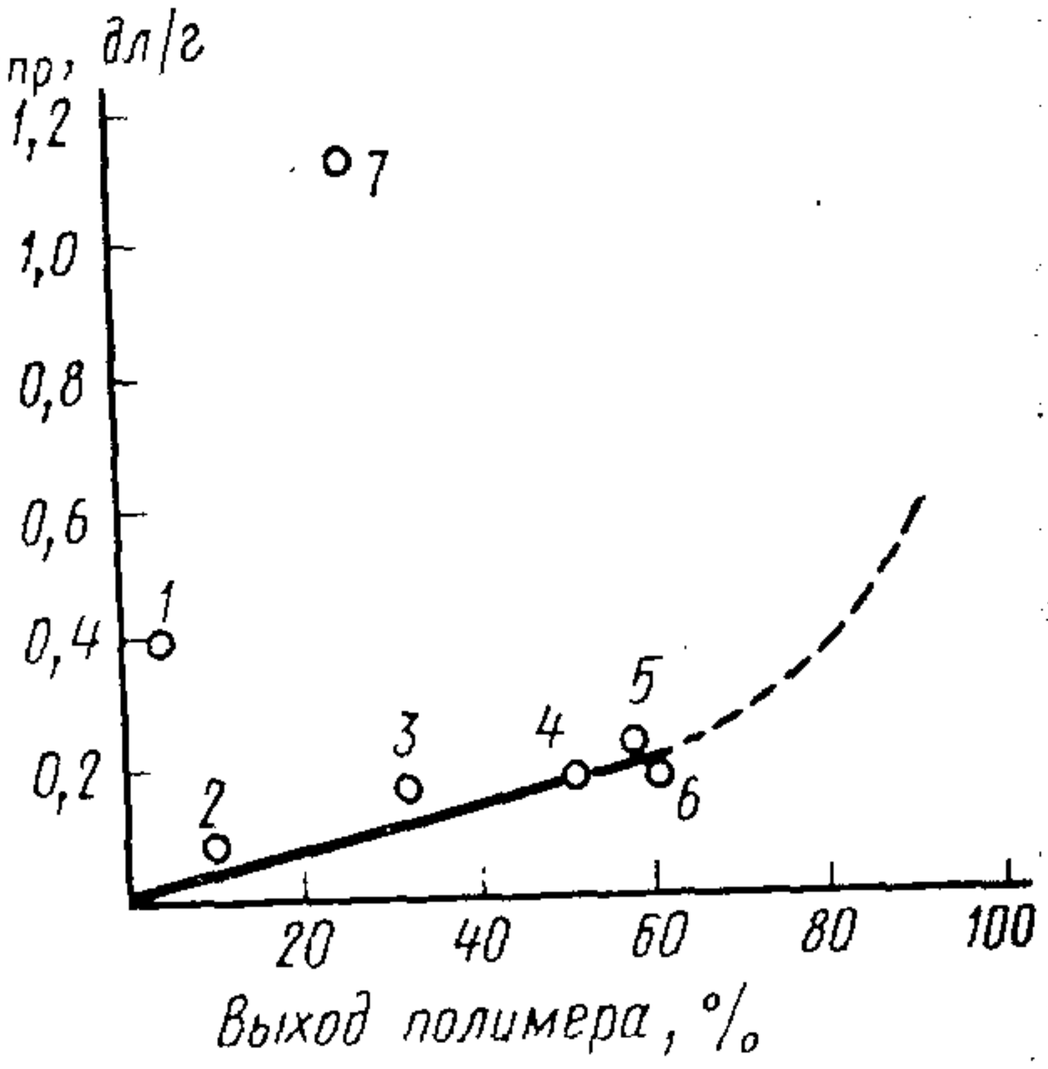


Рис. IV-29. Зависимость приведенной вязкости от выхода при поликонденсации гексаметилендиамина (жидкая фаза) с оксалилхлоридом (газовая фаза):

жидкая фаза: *1* — диметилформамид; *2* — *н*-бутанол; *3* — дибутиловый эфир; *4* — нитробензол; *5* — *н*-октан; *6* — хлорбензол; *7* — вода

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

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

Высаливатели и акцепторы. Высаливатели (хорошо растворимые в воде неорганические соли) применяют для увеличения коэффициента распределения водорастворимого мономера в органической фазе и для регулирования состава фаз, особенно на основе взаимосмешивающихся жидкостей. Акцептор необходим для

связывания выделяющегося HCl, который в случае использования диаминов блокирует аминогруппы по реакции $\sim RNH_2 + HCl \rightarrow \rightarrow \sim RNH_2 \cdot HCl$. Во многих случаях роль высаливателя и акцептора может играть одно и то же соединение, например Na_2CO_3. Как видно на примере синтеза полиарилата эмульсионной поликонденсации Na-бисфенолята дифенилолпропана со смесью дихлорангидридов изо- и терефталевой кислот в системе вода — тетрагидрофуран, в случае отсутствия высаливателя (гомогенная поликонденсация в среде бинарного растворителя) молекулярная масса образующегося полимера относительно невысока — точка на оси ординат рис. IV-28. Применение высаливателей приводит к возрастанию длины образующихся цепей, причем до значительной концентрации высаливателя в водной фазе зависимость логарифмической вязкости раствора полимера от концентрации соли имеет прямолинейный характер (рис. IV-28).

Существенную роль играют также природа и количество акцептора, что иллюстрируют приведенные ниже данные по эмульсионному синтезу поли-*м*-фениленизофталамида:

Акцептор	$NaHCO_3$	Na_2CO_3	NaOH
Логарифмическая вязкость полимера (дл/г) при синтезе в системе:			
тетрагидрофуран — вода	—	1,29	1,04
циклогексанон — вода	1,27	1,26	0,35

Как видно, лучшие результаты получаются при использовании акцептора «средней силы» (Na_2CO_3), который обладает сильным высаливающим действием и способствует расслоению системы на две фазы. Следовательно, основное достоинство эмульсионной поликонденсации (на примере взаимодействия дихлорангидридов дикарбоновых кислот с диаминами или диолами) — это разделение реакционной среды на две функциональные зоны. Первая зона — реакционная (органическая) фаза, в которой протекает основная реакция роста цепей и в которой условия для побочных реакций неблагоприятны. Вторая зона — нереакционная (водная) фаза, в которой основная реакция не идет, но успешно осуществляется вторичная реакция — нейтрализация побочного продукта.

Природа органической фазы играет очень важную роль в эмульсионной поликонденсации: для образования высокомолекулярного полимера он должен быть растворим или хорошо набухать в органической фазе. Если скорость основной реакции высока, то, как и при поликонденсации в растворе, высокомолекулярный продукт может образоваться и в органической среде, не растворяющей или плохо растворяющей образующийся полимер. Наличие воды в органической фазе по-разному влияет на процесс: в случае синтеза полиамидов присутствие в органической фазе некоторого количества воды улучшает растворяющую способность среды и благоприятствует формированию более длинноцепных мак-

ромолекул; в то же время при синтезе полиарилатов в системе тетрагидрофуран—вода—NaOH—NaCl удельная вязкость полимеров понижается при увеличении содержания воды в органической фазе. В последнем случае растворяющая способность реакционной фазы понижается из-за присутствия в ней воды.

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

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

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

§ 4. Межфазная поликонденсация

Межфазной называют поликонденсацию в гетерогенных системах, при которой процесс имеет не объемный (эмульсионный), а поверхностный характер: реакционная зона локализована на границе раздела фаз или вблизи нее. При поликонденсации в гетерогенных двухфазных системах процесс может протекать в слое (части) реакционной зоны (внутренняя диффузионная область), собственно на границе раздела фаз (внешняя кинетическая область) или на части поверхности раздела фаз, лимитируемой диффузией мономеров в нереакционной зоне (внешняя диффузионная область). Наиболее часто в межфазной поликонденсации встречаются первые два варианта; поликонденсация на границе раздела, лимитируемая внешней диффузией, пока не обнаружена.

При поликонденсации в слое реакционной зоны скорость процесса в нем существенно выше скорости диффузии мономеров, т. е. в соответствии с уравнением (IV-62) $D^* \ll k[M]$ и мо-

номер не успевает продифундировать в глубь фазы (к центру капли). Указанное условие достигается при использовании высокореакционных мономеров (дихлорангидриды дикарбоновых кислот), а также мономеров с малым коэффициентом распределения в одной из фаз и диффузионным торможением процесса образующейся на границе раздела полимерной пленкой.

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

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

Природа растворителя имеет важное значение для процессов поликонденсации на границе раздела фаз жидкость—газ, определяя место течения основной реакции полимерообразования. Если жидкая фаза практически не растворяет газообразный мономер и образующийся полимер, то процесс имеет «чисто» межфазный характер, при этом повышению молекулярной массы полимера способствует его набухание в жидкой среде. Когда мономер из газовой фазы или олигомеры растворимы в жидкой фазе и поступают в ее объем, поликонденсация в этой фазе идет при избытке находящегося в ней второго мономера, что способствует образованию низкомолекулярных продуктов. Следовательно, для получения более высокомолекулярных продуктов необходимо подавлять реакцию в объеме жидкой фазы, что достигается двумя способами: использованием нерастворимых в жидкой среде мономеров, подаваемых с газовой фазой; исключением из реакции роста цепей мономера, поступившего из газовой фазы в жидкую, путем его побочного превращения. Например, при поликонденсации газообразного оксалилхлорида с растворами гексаметилендиамина в различных растворителях (см. рис. IV-29) большинство органических растворителей частично или полностью растворяют оксалилхлорид и рост цепей происходит в объеме жидкой фазы при избытке диамина — приведенная вязкость

полигексаметиленоксалиламида относительно невелика. Вода не растворяет оксалилхлорид, а при его поступлении в водную фазу он быстро гидролизуется, поэтому рост цепей идет только на границе раздела, что способствует образованию полиамида с максимальной молекулярной массой. Диметилформамид также способен к побочному взаимодействию с оксалилхлоридом. Следует, однако, иметь в виду, что побочные реакции мономера в жидкой фазе уменьшают общий выход полимера — он минимален при использовании воды и диметилформамида.

Образование высокомолекулярных продуктов при низком выходе полимера показывает, что процесс не подчиняется зависимости (IV-24), что является первой характерной особенностью межфазных процессов поликонденсации.

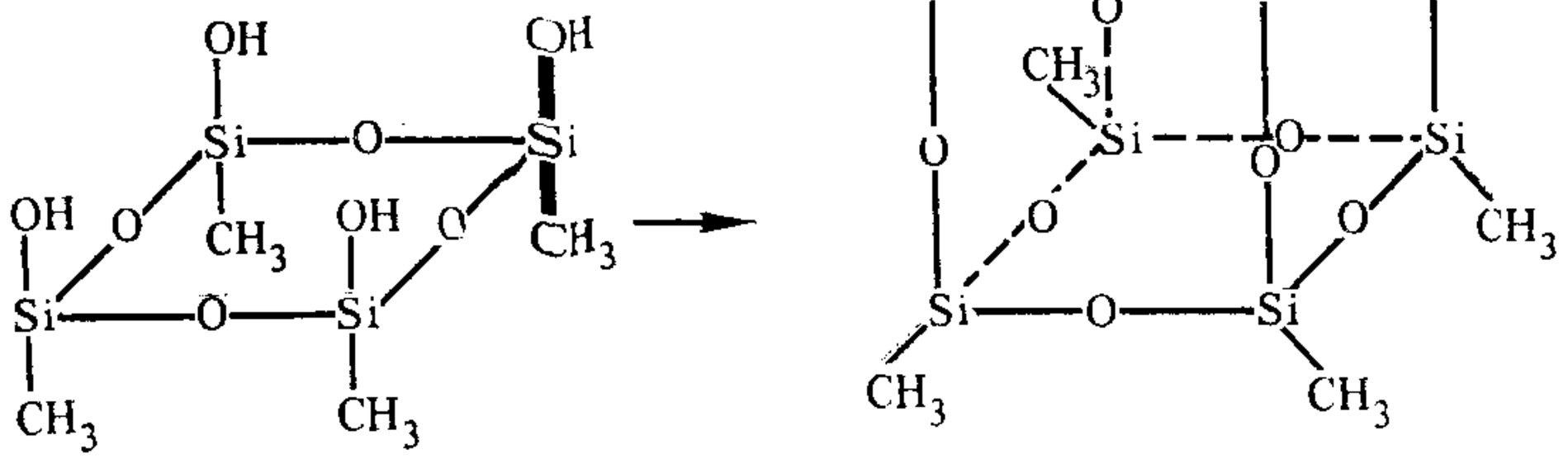
Предпочтительность воды как жидкой фазы при поликонденсации на границе жидкость—газ определяется еще и тем, что она хорошо растворяет побочные низкомолекулярные продукты реакции (HCl, NaCl, дигидрохлориды диаминов), облегчая их отвод из реакционной зоны и способствуя образованию более высокомолекулярных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

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

$$n CH_3SiCl_3 \xrightarrow{+H_2O} n CH_3Si(OH)_3 \xrightarrow[-H_2O]{} (CH_3SiO_{1.5})_n$$

При контакте паров этого мономера с водной фазой происходит быстрый гидролиз и образование растворимых в воде $CH_3Si(OH)_3$ и продуктов его начальной конденсации. Поскольку в этом случае вопрос о соотношении мономеров не имеет значения, так как в водном растворе идет только процесс гомофункциональной поликонденсации

строение конечных продуктов определяется исключительно строением исходных «молекулярных заготовок», сформировавшихся на начальных стадиях при гидролизе мономера на границе раздела фаз. Образование в определенных условиях с выходом до 80% кубического октамера $(CH_3SiO_{1,5})_8$ — октаметилциклосилсесквиоксана (*II*), свидетельствует в пользу того, что указанными «заготовками» могут быть молекулы *цис*-тетрагидрокситетраметилциклотетрасилоксана (*I*):



I II

Преимущественному образованию соединения *I* способствует поверхностная ориентация гидрофильных (OH-группы) и гидрофобных (CH_3-группы) фрагментов. Необычность этого процесса состоит еще и в том, что вторым реагентом здесь является жидкая среда — вода. Характерным является и то обстоятельство, что при простом смешении воды с CH_3SiCl_3 или раствором последнего в органическом растворителе наблюдается быстрое образование геля трехмерного полимера.

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

Мономеры, применяемые при поликонденсации в системах жидкость—газ, должны отвечать следующим требованиям:

— быть весьма реакционноспособными;

— мономеры из газовой фазы должны быть плохо растворимы в жидкой фазе;

— газообразные мономеры должны иметь значительное давление паров при температуре реакции;

— мономеры должны обладать поверхностно-активными свойствами.

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

Температура. Повышение температуры при поликонденсации на границе раздела жидкость—газ приводит, как правило, к увеличению выхода и молекулярной массы полимера. При поликонденсации гексаметилендиамина и оксалилхлорида (рис. IV-30) повышение температуры приводит к:

— понижению растворимости газообразного мономера в водной фазе, что способствует уменьшению доли реакций гидролиза хлорангидридных групп;

— увеличению времени существования растущих цепей в набухшем состоянии, что благоприятствует их росту;

— изменению концентрации мономера в газовой фазе.

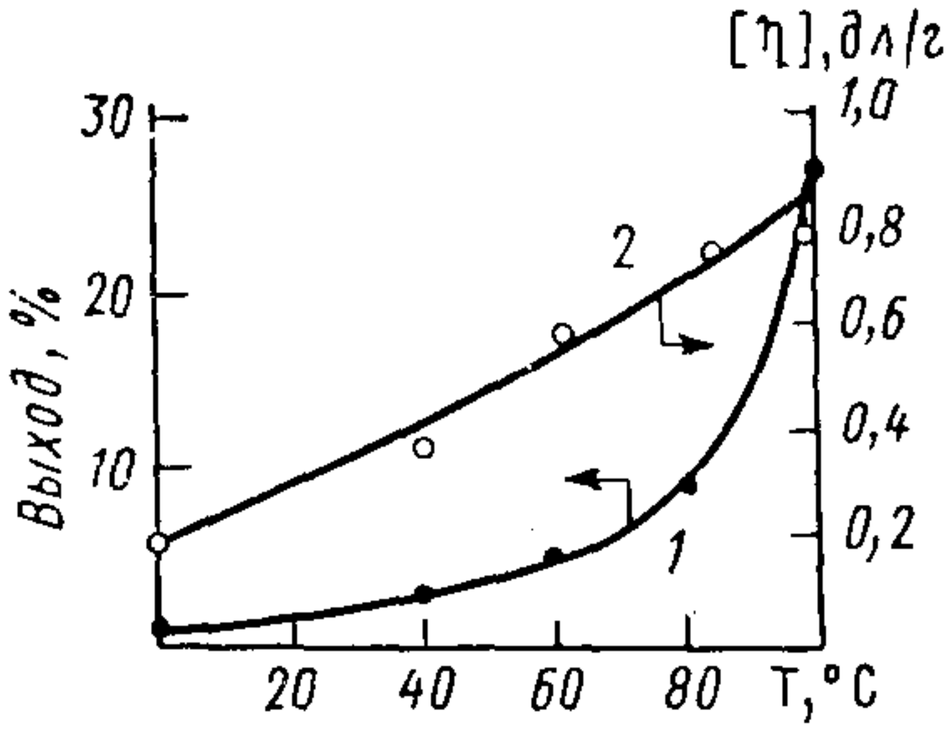


Рис. IV-30. Зависимость выхода (*1*) и характеристической вязкости (*2*) от температуры поликонденсации гексаметилендиамина (водная фаза) и оксалилхлорида (газовая фаза)

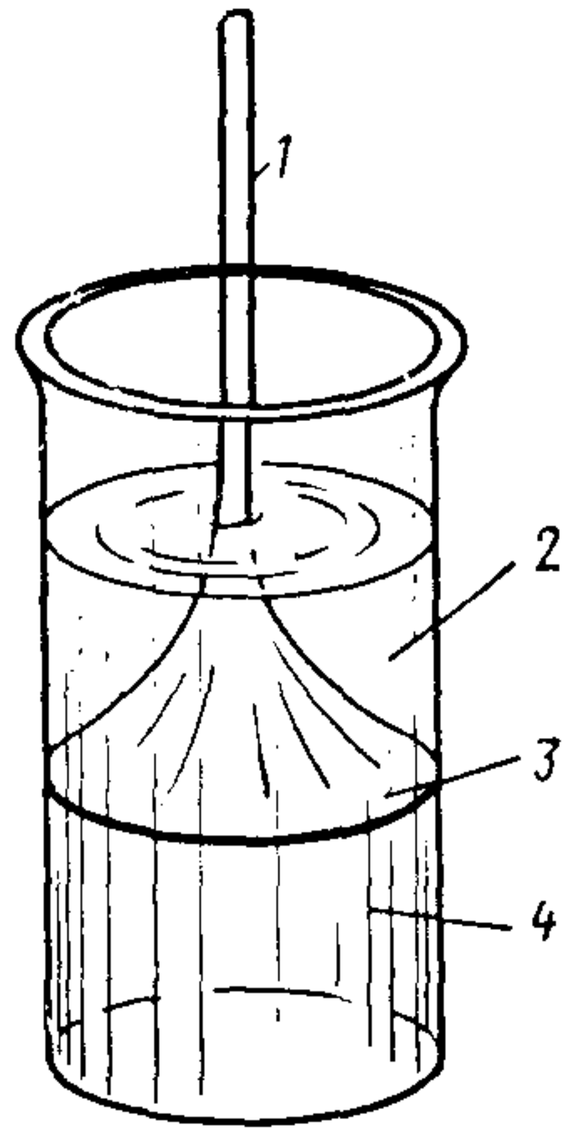


Рис IV-31. Межфазная поликонденсация дихлорангидрида дикарбоновой кислоты:

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

Соотношение мономеров и их концентрация. Зависимость выхода и вязкости (молекулярной массы) полимера при поликонденсации на границе раздела жидкость—газ выражается кривой с максимумом, причем максимум соответствует соотношению диамин (водная фаза): дихлорангидрид (газовая фаза) = =30 : 80. Особенностью процесса является то, что он проходит при изменяющемся соотношении мономеров (количество мономера в водном растворе постоянно уменьшается), хотя в принципе возможно поддержание его постоянным, например, при постоянной скорости дозирования водного раствора и газовой фазы в смесительное устройство.

Межфазная поликонденсация в системах жидкость—жидкость. Сущность межфазной конденсации заключается в том, что процесс протекает на поверхности раздела жидких фаз, каждая из которых содержит один из мономеров, или в части объемов фаз, прилегающих к границе раздела. Простейший вариант такой поликонденсации схематически представлен на рис. IV-31 на примере взаимодействия дихлорангидрида дикарбоновой кислоты (раствор в органи-

ческом растворителе) и диамина (водный раствор). После осторожного сливания растворов без перемешивания при комнатной температуре на границе раздела образуется полимерная пленка; осторожным вытягиванием пленки можно продолжать процесс до исчерпания мономеров в обеих фазах.

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

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

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

Влияние природы органического растворителя. Установлено, что для образования высокомолекулярного полимера необходимо его набухание в органической среде, при этом чем выше скорость основной реакции, тем меньше может быть набухаемость. В случае очень быстрых реакций при поликонденсации в системе вода—несмешивающаяся с ней органическая жидкость молекулярная масса полимера не зависит от природы органической фазы. Степень набухания полимерной пленки определяет также скорость диффузии через нее мономера, однако этот фактор влияет лишь при осуществлении процесса в статических условиях (рис. IV-31). Поликонденсацию на границе фаз двух несмешивающихся жидкостей для увеличения поверхности раздела и уменьшения продолжительности синтеза чаще проводят при интенсивном перемешивании. В этих условиях происходит «срыв» образующейся пленки с границы раздела и ее постоянное возобновление, поэтому влияние набухающей способности органической фазы по отношению к образующемуся полимеру может быть незначительным.

Рассмотрим некоторые закономерности поликонденсации на границе фаз жидкость—жидкость, относящиеся к процессам при интенсивном перемешивании (поликонденсация в статических условиях,

как показано на рис. IV-31, имеет лишь научный или демонстрационный характер).

Зависимость молекулярная масса — глубина превращения при поликонденсации на границе фаз жидкость — жидкость (в отличие от процессов в расплаве, растворе и эмульсии) не однозначна. Как и в процессах на границе раздела жидкость—газ, в системе двух несмешивающихся жидкостей возможно

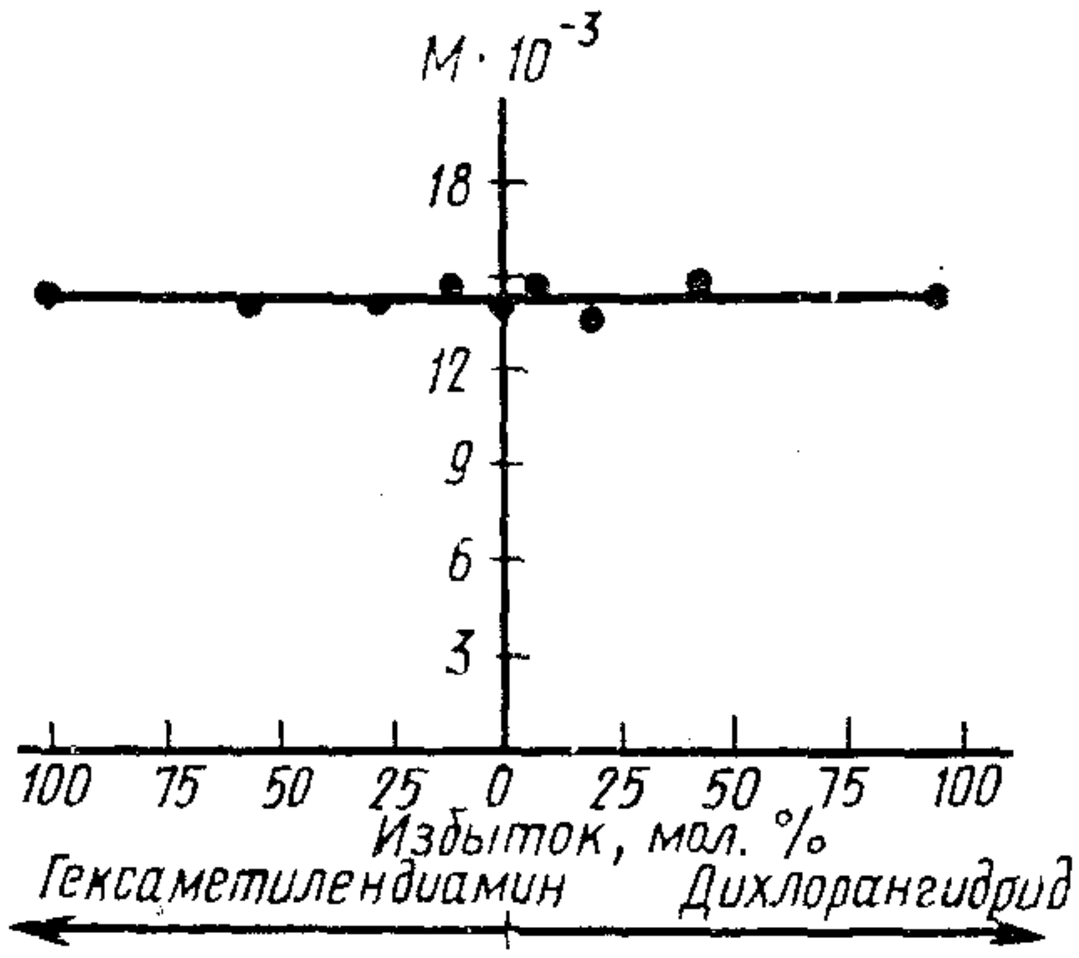


Рис. IV-32. Влияние соотношения исходных мономеров (варьирование объемов фаз) на молекулярную массу полигексаметиленадипамида, синтезируемого межфазной поликонденсацией на границе раздела фаз жидкость — жидкость

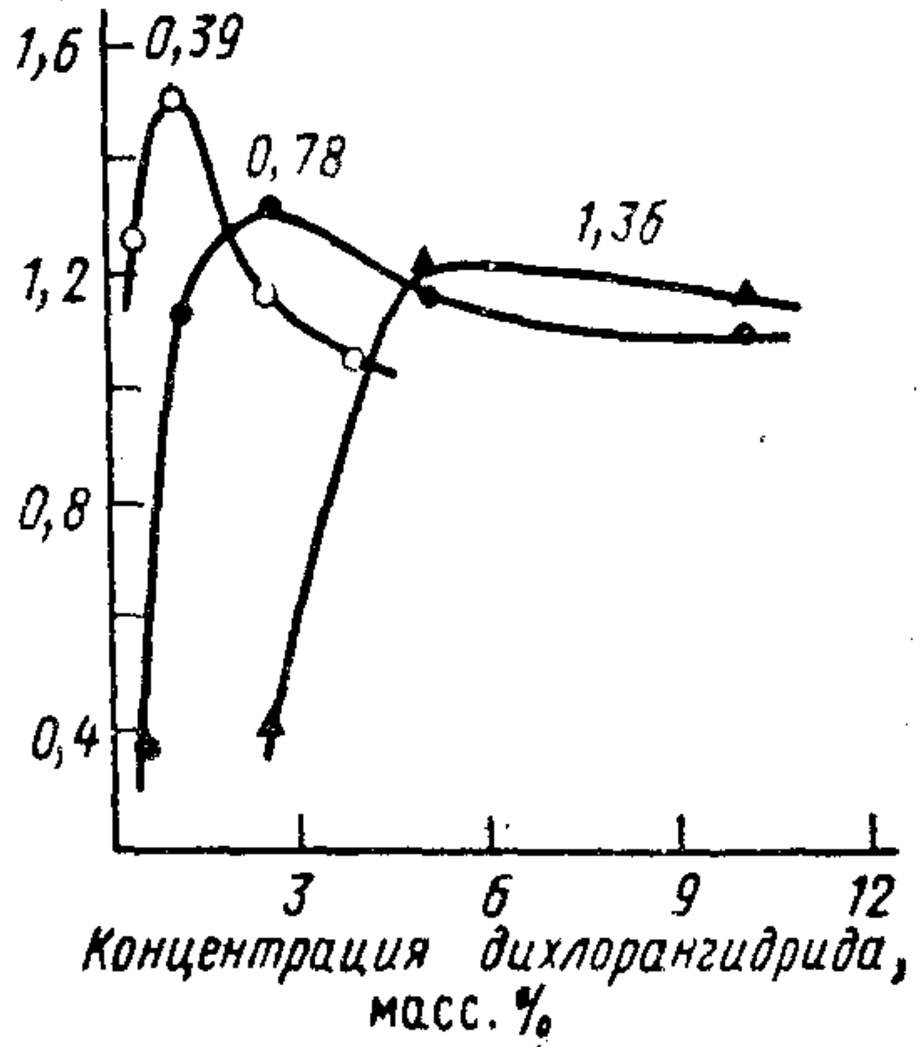


Рис. IV-33. Зависимость характеристической вязкости полигексаметиленсебацинамида от концентрации дихлорангидрида себациновой кислоты в CCl_4 (цифры у кривых — концентрация гексаметилендиамина в воде, моль/л)

получение высокомолекулярного полимера при малом его выходе. В некоторых случаях наблюдается даже уменьшение вязкости полимера с повышением его выхода; это становится возможным тогда, когда побочная реакция гидролиза функциональных групп (например, хлорангидридных в случае дихлорангидридов дикарбоновых кислот) протекает быстрее у мономера, нежели такой же группы, расположенной на конце цепи.

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

Соотношение мономеров. При варьировании соотношения мономеров путем изменения объемов фаз (исходная концентрация мономеров в каждой фазе постоянна) молекулярная масса образующегося полимера не изменяется (рис. IV-32), что свидетельствует о поверхностном характере процесса.

Если же изменять соотношения мономеров путем варьирования их концентраций в фазах (при постоянном объеме фаз), то наблюдается изменение молекулярной массы полимера, но не так, как при поликонденсации в гомогенных системах. Здесь проявляются следующие особенности:

— изменение молекулярной массы начинается при больших (десятки и сотни процентов) отклонениях концентрации мономеров в фазах от оптимальной;

— максимальной молекулярной массе соответствует неэквивалентное соотношение мономеров;

— ветви кривой зависимости молекулярной массы полимера от избытка мономеров имеют ярко выраженный несимметричный характер.

На примере систем диамин—дихлорангидрид дикарбоновой кислоты установлено, что каждой концентрации мономера в одной фазе соответствует оптимальная концентрация второго мономера в другой фазе. Так, при поликонденсации гексаметилендиамина (водная фаза) и дихлорангидрида себациновой кислоты (CCl_4) при концентрации диамина в воде 0,10 моль/л оптимальная концентрация дихлорангидрида в CCl_4, соответствующая образованию наиболее высокомолекулярного полимера, составляет 0,015 моль/л; для концентрации диамина 0,40 моль/л — уже 0,060 моль/л. Далее эту зависимость иллюстрирует рис. IV-33: каждому из трех указанных на нем значений концентрации гексаметилендиамина в воде также отвечает оптимальная концентрация дихлорангидрида себациновой кислоты в CCl_4, при которой характеристическая вязкость раствора полимера (молекулярная масса) имеет максимальное значение. Как видно, значения $[\eta]$ в максимуме будут разные для разных исходных концентраций диамина и дихлорангидрида. Следовательно,

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

где $[\text{ДХА}]_м$ и $[\text{ДА}]_м$ — концентрации, соответственно, дихлорангидрида дикарбоновой кислоты и диамина, при которых достигается максимальная молекулярная масса полимера. Для большинства систем жидкость—жидкость константа β равна примерно 5—7.

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

В табл. IV-10 сопоставлены некоторые характеристики различных процессов поликонденсации, позволяющие относить их к тому

или иному типу. Кроме приведенных в табл. IV-10 характеристик для этого также часто используют другие приемы: анализ зависимости молекулярная масса — выход полимера (глубина превращения), а также влияние на молекулярную массу соотношения мономеров.

Таблица IV-10. Некоторые характеристики различных способов поликонденсации для синтеза полиамидов на основе диаминов и дихлорангидридов дикарбоновых кислот

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

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

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

— необходимость использования гидролитически неустойчивых дихлорангидридов дикарбоновых или сульфокислот: появляются дополнительные стадии синтеза и очистки дихлорангидридов из исходных кислот, требуются более жесткие условия хранения (защита от влаги воздуха);

— использование избытка трудно регенерируемого одного из реагентов (например, 5—7-кратного избытка дихлорангидрида при межфазной поликонденсации с диаминами);

— наличие значительных объемов сточных вод и необходимость регенерации растворителей или их смесей.

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

§ 5. Твердофазная поликонденсация

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

Таблица IV-11. Температура начала поликонденсации некоторых солей гексаметилендиамина в твердой фазе

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

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

— поликонденсация олигомеров в твердой фазе, т. е. при температурах выше температуры плавления мономера, но ниже температуры размягчения или плавления полимера; в этом случае начальная стадия процесса протекает в расплаве, а твердофазной является вторая стадия — поликонденсация олигомеров; часто этот процесс осуществляют в твердых смесях, которым придана форма будущего изделия (так называемое реакционное формование);

— трехмерную поликонденсацию, особенно на глубоких стадиях, также можно рассматривать как твердофазную поликонденсацию, так как реакционные центры оказываются закрепленными в малоподвижной полимерной сетке;

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

Твердофазная поликонденсация мономеров — наиболее типичный вариант поликонденсации в твердой фазе, в которой наиболее

ярко проявляются все особенности этого метода ступенчатого синтеза полимеров. В качестве мономеров здесь наиболее часто используют алифатические аминокислоты, соли аминов и дикарбоновых кислот, твердые смеси дихлорангидридов дикарбоновых кислот и диаминов, реже производные оксикислот (например, *п*-ацетоксибензойную кислоту). Из сопоставления температур начала реакции в твердой фазе некоторых солей гексаметилендиамина и дикарбоновых кислот (табл. IV-11), температур плавления мономеров и полимеров видно, что реакция начинается значительно ниже температуры плавления мономеров, однако для осуществления ее с приемлемой скоростью процесс проводят на 5—20° ниже температуры плавления мономера.

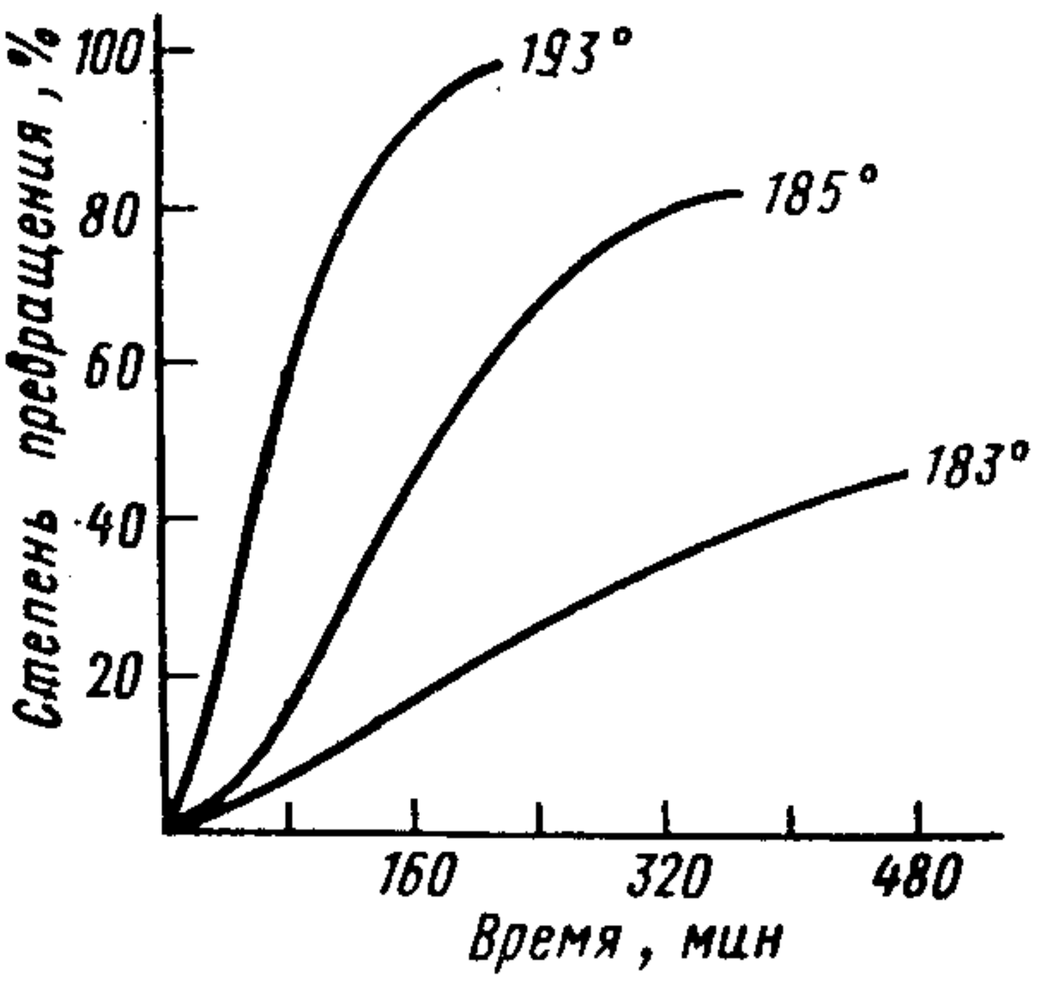


Рис. IV-34. Кинетические кривые поликонденсации в твердой фазе аминопеларгоновой кислоты $H_2N(CH_2)_8COOH$

При твердофазной поликонденсации аминопеларгоновой кислоты $H_2N(CH_2)_8COOH$ при различных температурах (рис. IV-34) может быть достигнута высокая степень превращения; при этом кинетические кривые имеют типичный для многих твердофазных процессов S-образный характер. Реакции поликонденсации в твердой фазе протекают значительно медленнее, чем в расплаве и растворе, но при этом характеризуются более высокими значениями энергии активации. В качестве иллюстрации сопоставим энергии активации поликонденсации некоторых алифатических аминокислот в расплаве и в твердой фазе:

Кислота	Аминоэнантовая $H_2N(CH_2)_6COOH$	Аминопеларгоновая $H_2N(CH_2)_8COOH$	Аминоундекановая $H_2N(CH_2)_{10}COOH$
Энергия активации (кДж/моль) при поликонденсации:			
в расплаве . .	180	160	—
в твердой фазе	400	750	250

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

Удаление побочного низкомолекулярного продукта реакции (вакуум, использование более дисперсных порошков) способствует

увеличению молекулярной массы образующихся при твердофазной поликонденсации полимеров. Аналогично другим методам осуществления поликонденсации нарушение эквимолярного соотношения мономеров или введение примесей монофункциональных соединений понижает молекулярную массу полимеров.

Твердофазная поликонденсация олигомеров — процесс, протекающий при температуре выше температуры плавления мономеров, но ниже температуры плавления полимеров. Такие ситуации возникают в тех случаях поликонденсации мономеров в расплаве, когда образующийся полимер является высокоплавким или имеет высокую температуру размягчения. Так, поли-*n*-фенилентерефталамид получают при 400° из олигомеров, синтезируемых, в свою очередь, из *n*-фенилендиамина и дихлорангидрида терефталевой кислоты (расчетная температура плавления поли-*n*-фенилентерефталамида находится в области 520—580°С); высокая температура синтеза этого полимера из олигомеров делает возможным введение мономеров в реакционную зону в газообразном состоянии.

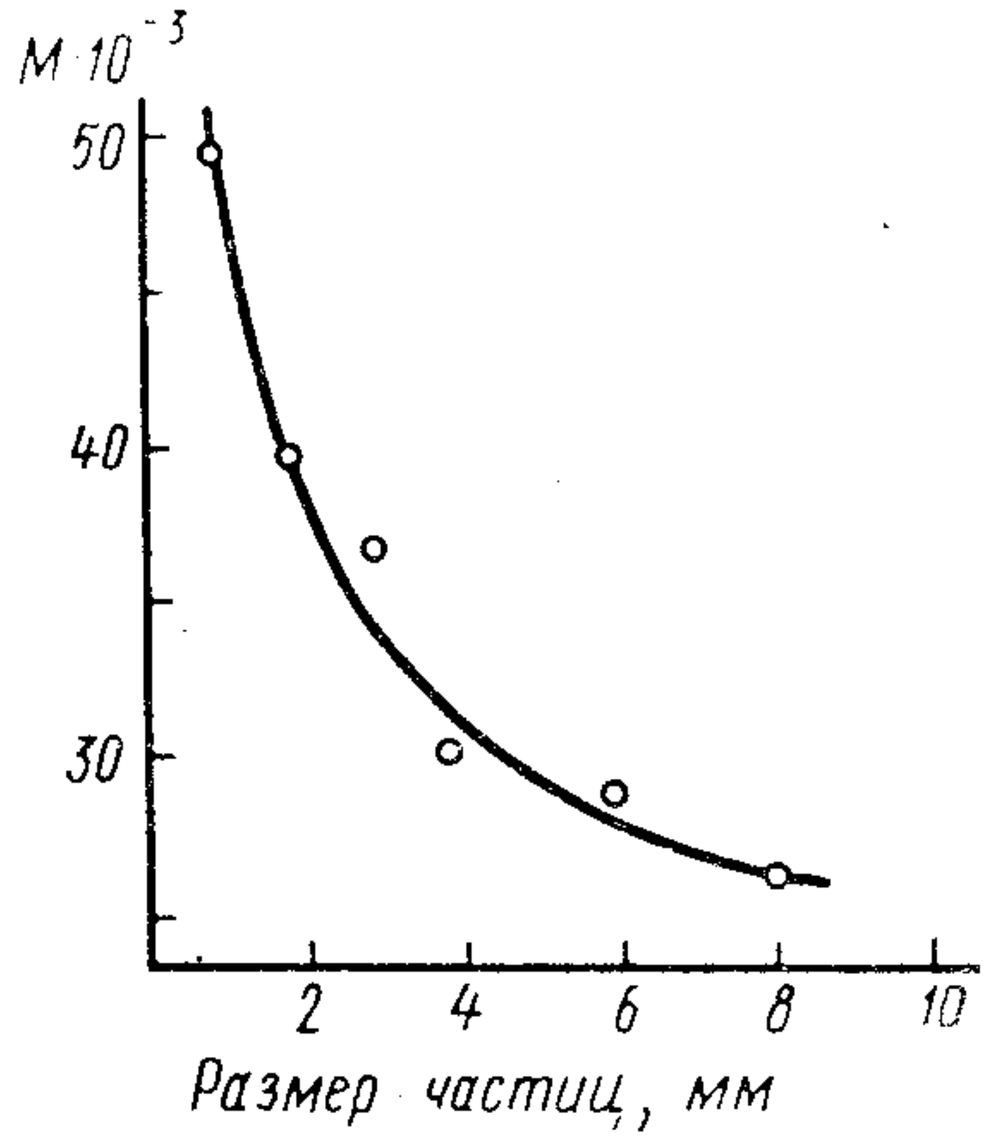
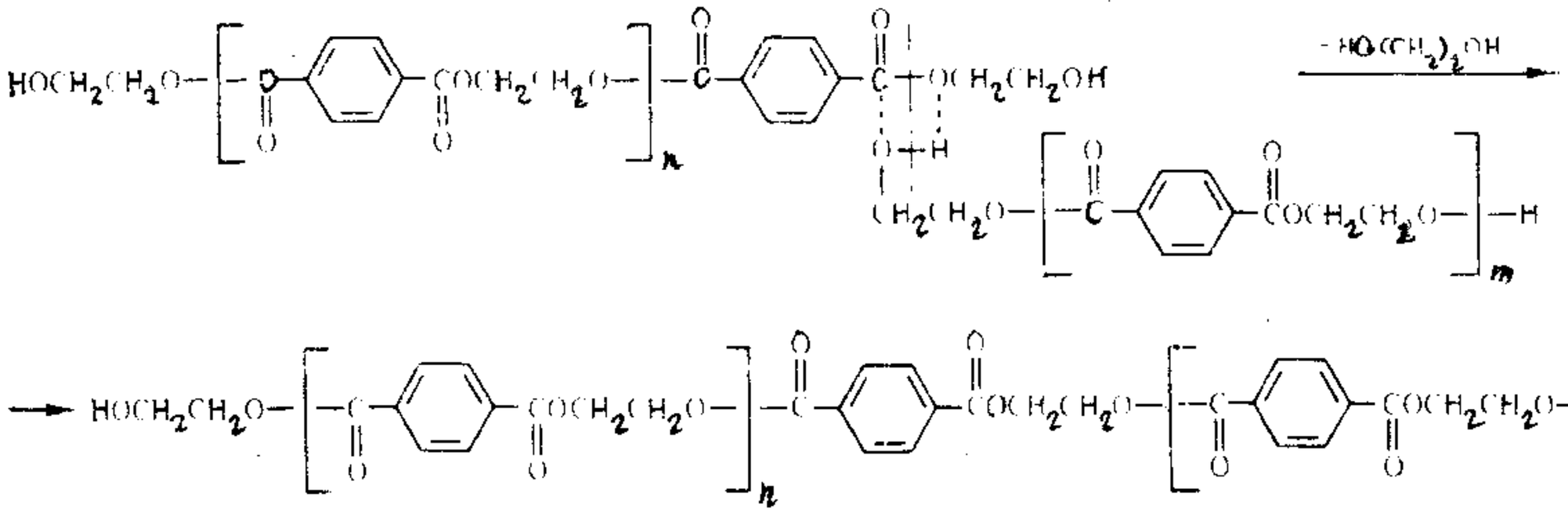


Рис. IV-35. Зависимость молекулярной массы полиэтилентерефталата от размера частиц олигомера, используемого для твердофазной поликонденсации

Как и в случае мономеров, значительное влияние на процесс роста цепи из олигомеров оказывает дисперсность их частиц, что видно на примере твердофазной поликонденсации олигомеров полиэтилентерефталата:

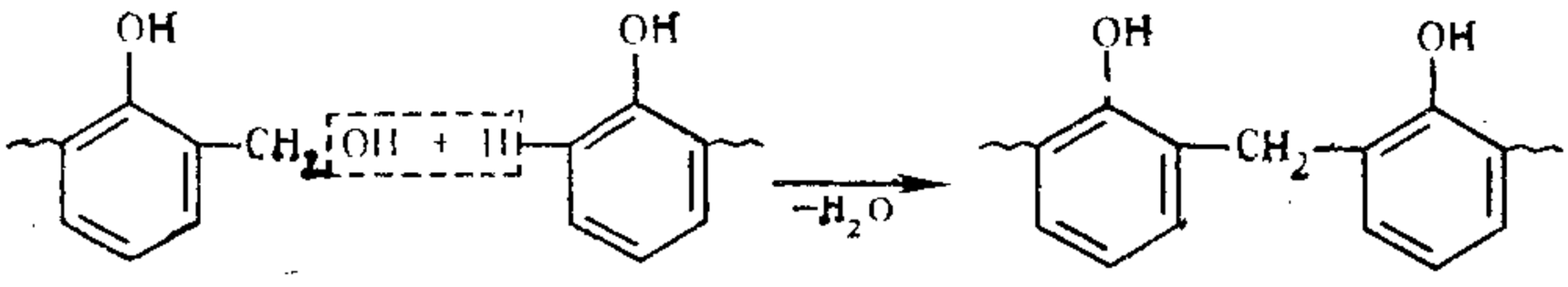


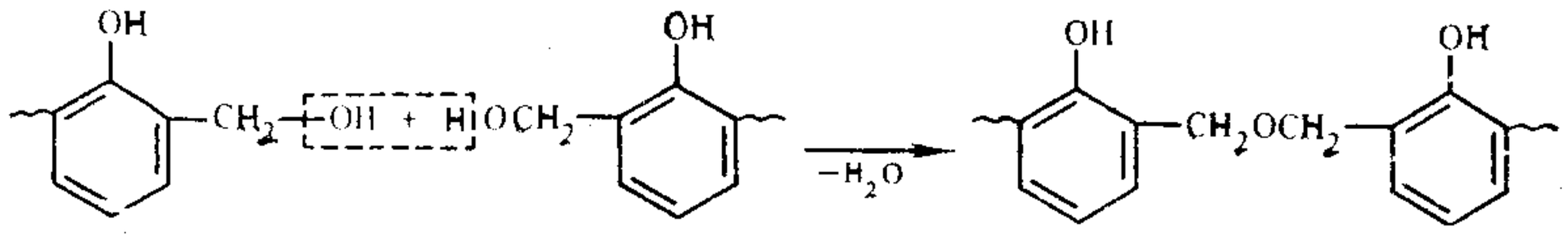
С уменьшением размера твердых частиц олигомеров существенно возрастает молекулярная масса образующегося полиэтилентерефталата (рис. IV-35). Лимитирующей стадией процесса в этом и других аналогичных случаях является диффузия реакционных центров олигомеров.

Зависимость молекулярной массы полимеров, макромолекулы которых формируются за счет взаимодействия олигомеров в твердой фазе, от соотношения функциональных групп и примесей монофункциональных соединений такая же, как и при поликонденсации в расплаве или в растворе.

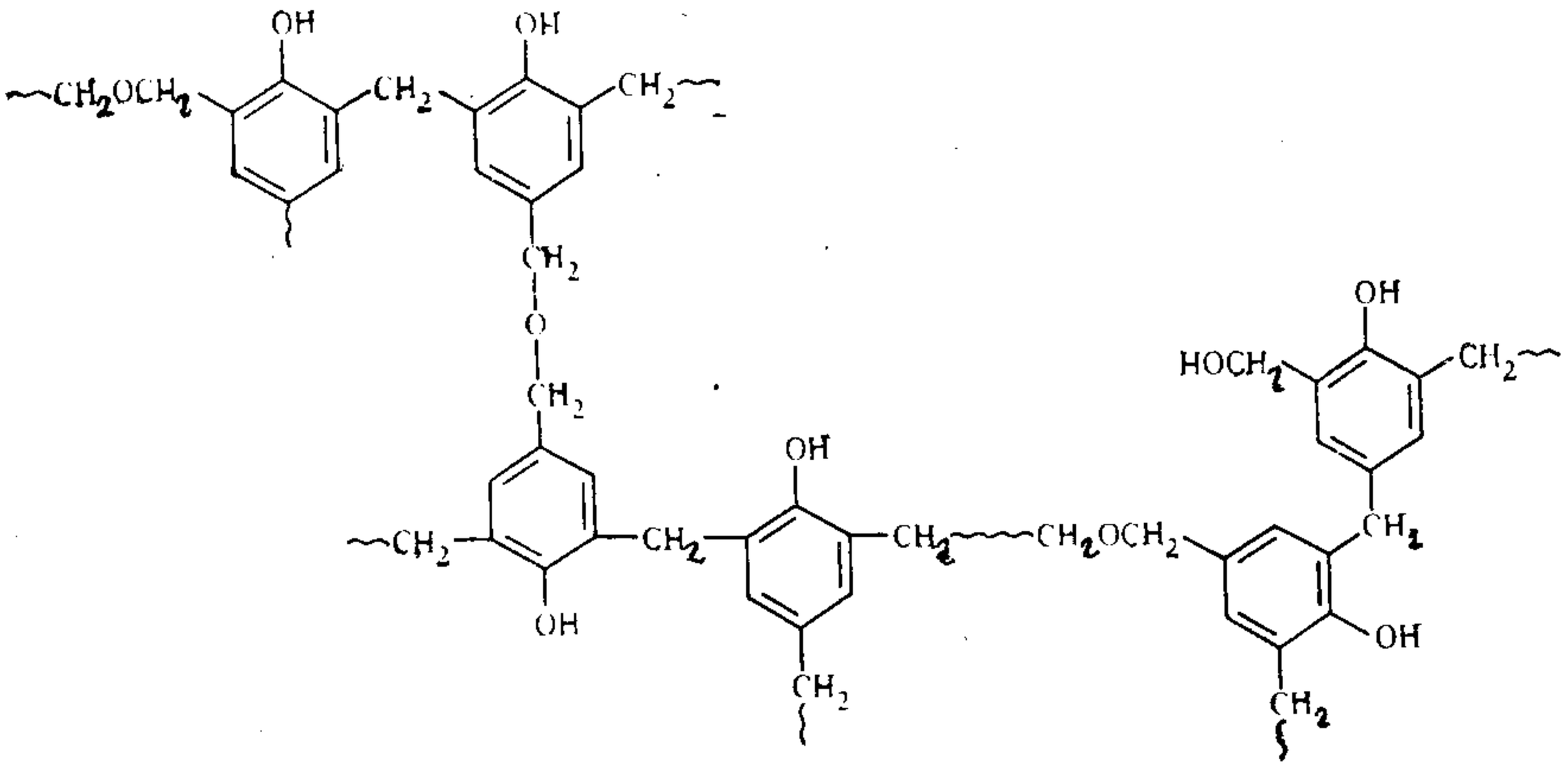
Разновидностью твердофазной поликонденсации олигомеров является так называемое реакционное формование: из олигомеров формуют изделие и осуществляют поликонденсацию непосредственно в изделии. Так, из гексаметилендиизоцианата и тетраметиленгликоля взаимодействием при 172° в течение 10 мин получают полиуретановый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

Глубокие стадии трехмерной поликонденсации являют собой еще один тип твердофазных процессов ступенчатого роста цепей, когда подвижность реакционных центров ограничена формирующейся трехмерной сеткой. Наиболее характерным примером могут быть процессы образования и отверждения фенолоформальдегидных олигомеров. Так, на первой стадии взаимодействия фенола и избытка формальдегида в присутствии основных катализаторов (см. схемы на с. 309) образуется смесь одно-, двух- и полиядерных метилолфенолов: *орто-* и *пара*-метилолфенолы, *орто-*, *пара-* и *орто*-диметилолфенолы, триметилолфенол, диоксидифенилметилены с различным расположением ОН-групп и их метилольные производные, а также метилольные соединения с 3, 4, 5 и более ядрами фенола в молекуле. Смесь этих соединений, сохраняющая способность плавиться и растворяться, называют *резолами*. На второй стадии, перед которой резолы нейтрализуют или даже слегка подкисляют, в процессе нагревания протекают реакции конденсации с участием метилольных групп:



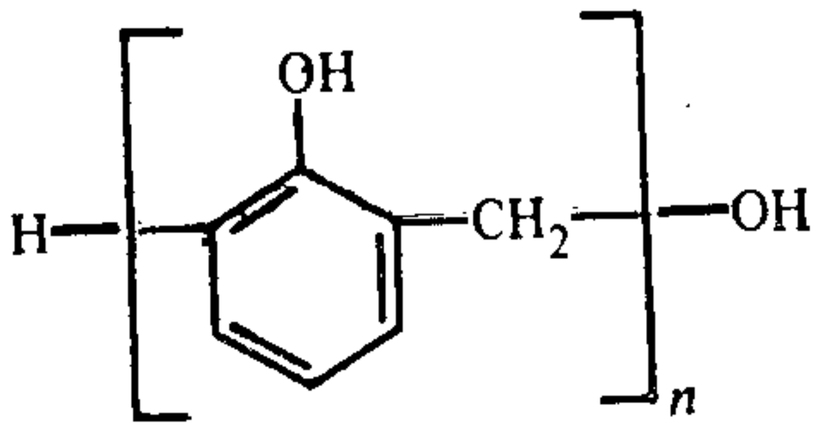


В результате образуется трехмерный продукт, в котором фенольные циклы оказываются соединенными между собой метиленовыми и метиленэфирными связями:



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

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



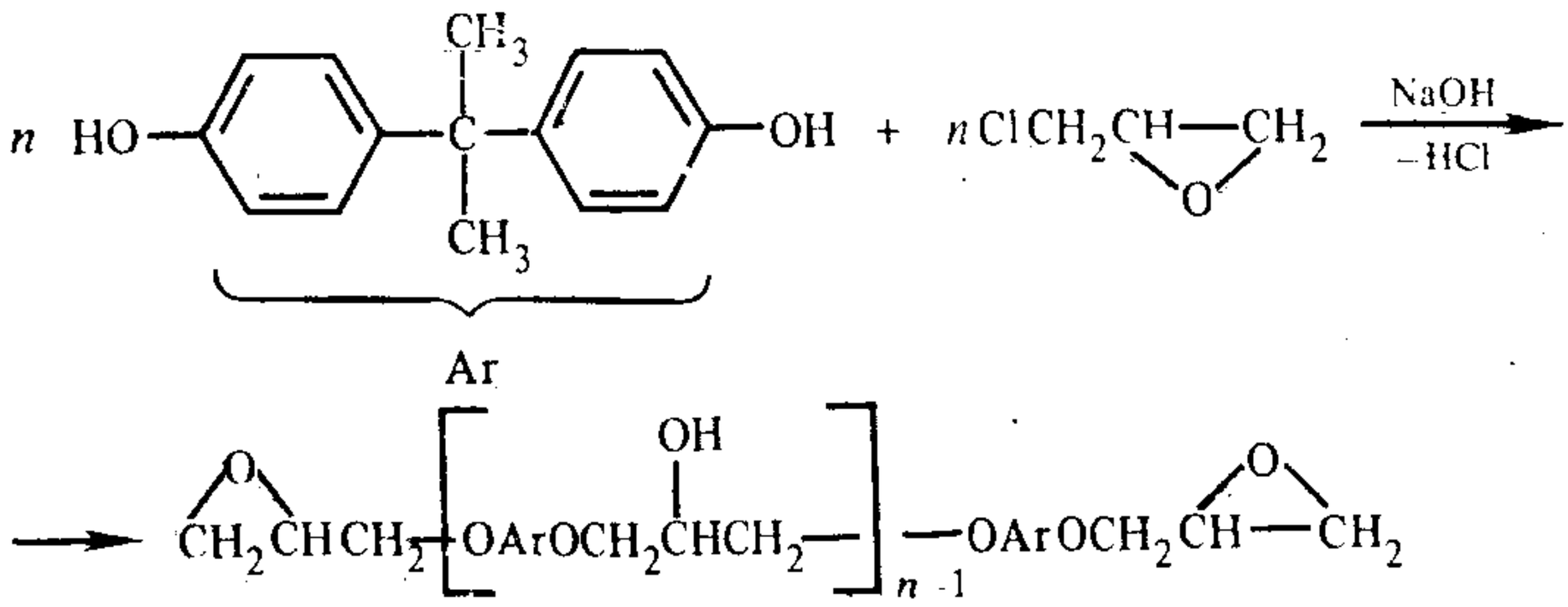
($n=5—10$), называемые *новолаками.*

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

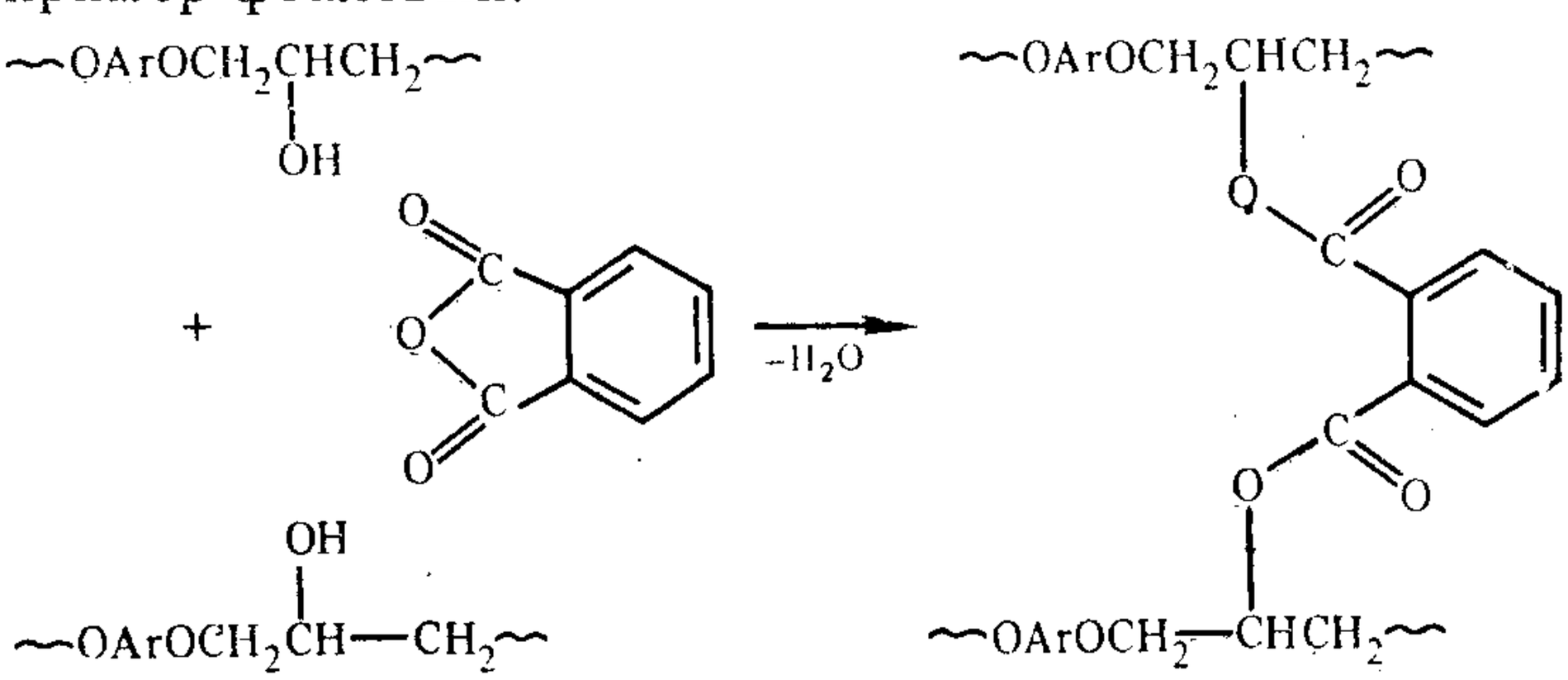
Синтез фенолоформальдегидных олигомеров — неравновесная по природе реакция конденсации, протекающая на первой стадии в водном растворе с последующим выпадением олигомера (резола или новолака) в осадок. Вторая стадия — формирование сетчатой трехмерной структуры — начинается в расплаве, а завершается в твер-

дой фазе. Обычно вторую стадию проводят в присутствии различных добавок (наполнители, модификаторы) непосредственно в форме для изделия (прессование, литье под давлением).

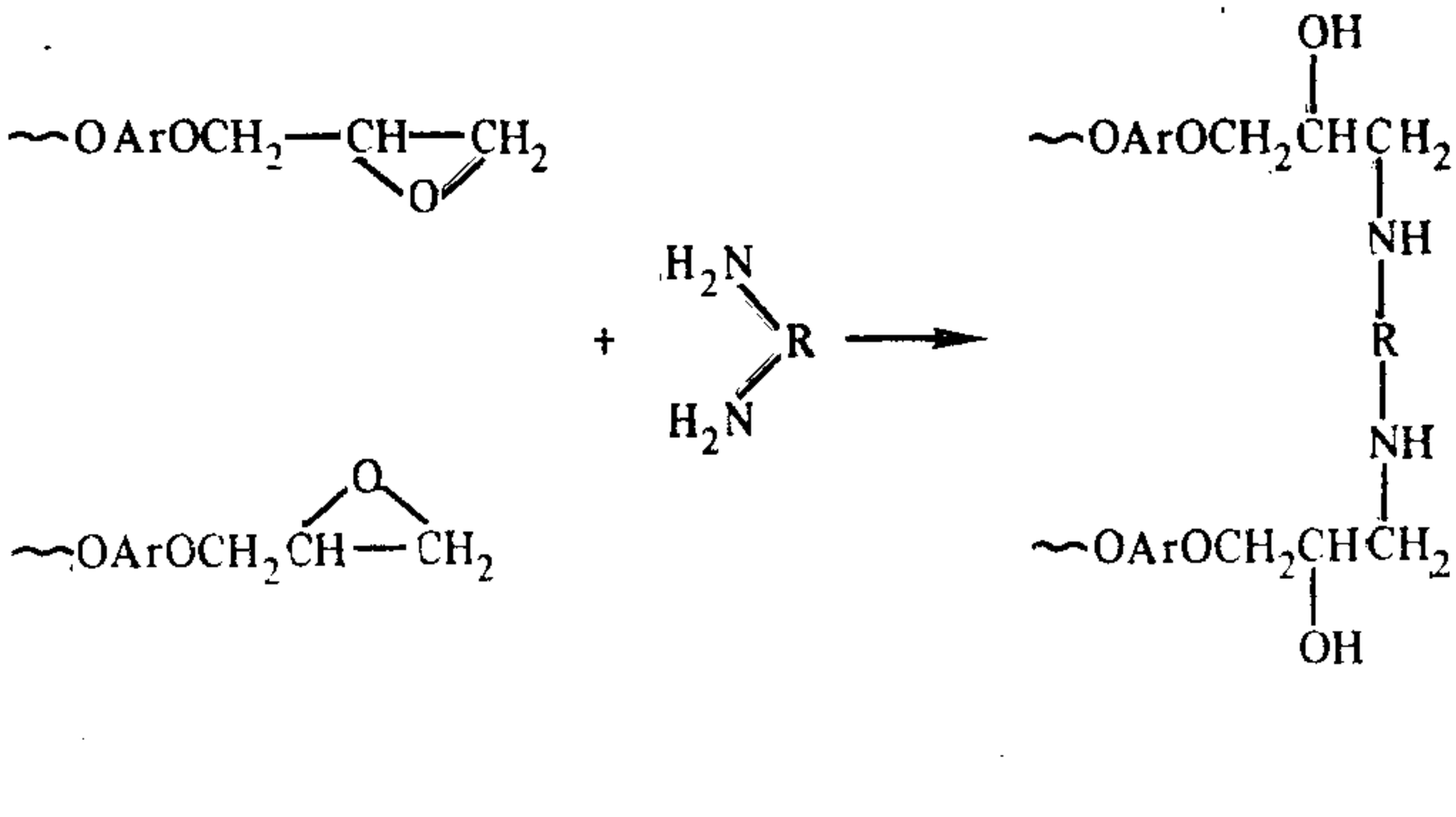
Такое разделение процесса — синтез олигомера в гомогенных условиях и последующее проведение второй стадии его превращения в трехмерный полимер (отверждение) — чаще всего в составе композиции характерно для многих конденсационных полимеров. Например, основным методом синтеза эпоксидных олигомеров является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



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

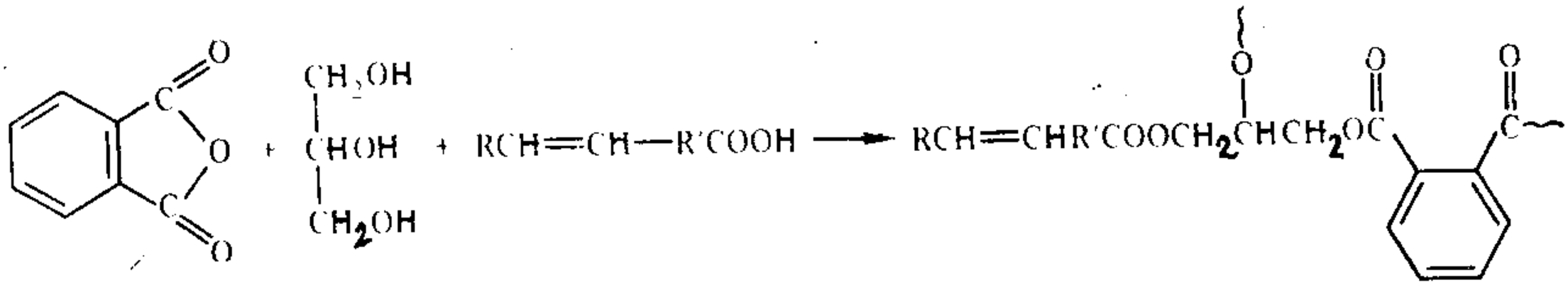


Для отверждения эпоксидных олигомеров по концевым оксирановым группам чаще применяют диамины:



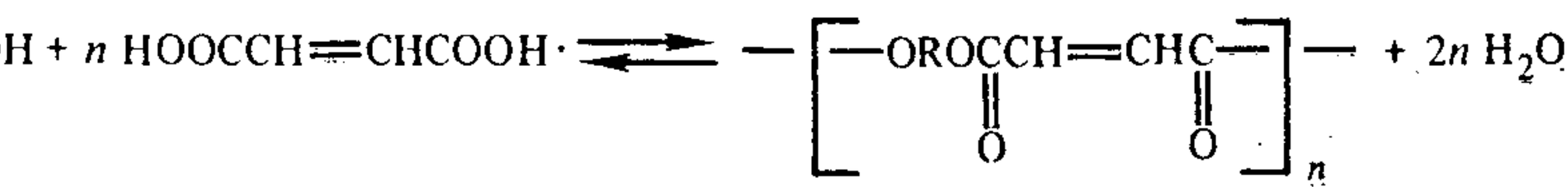
Отверждение эпоксидных олигомеров по концевым эпоксидным группам можно проводить также и путем их полимеризации по ионному механизму (см. гл. 7).

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



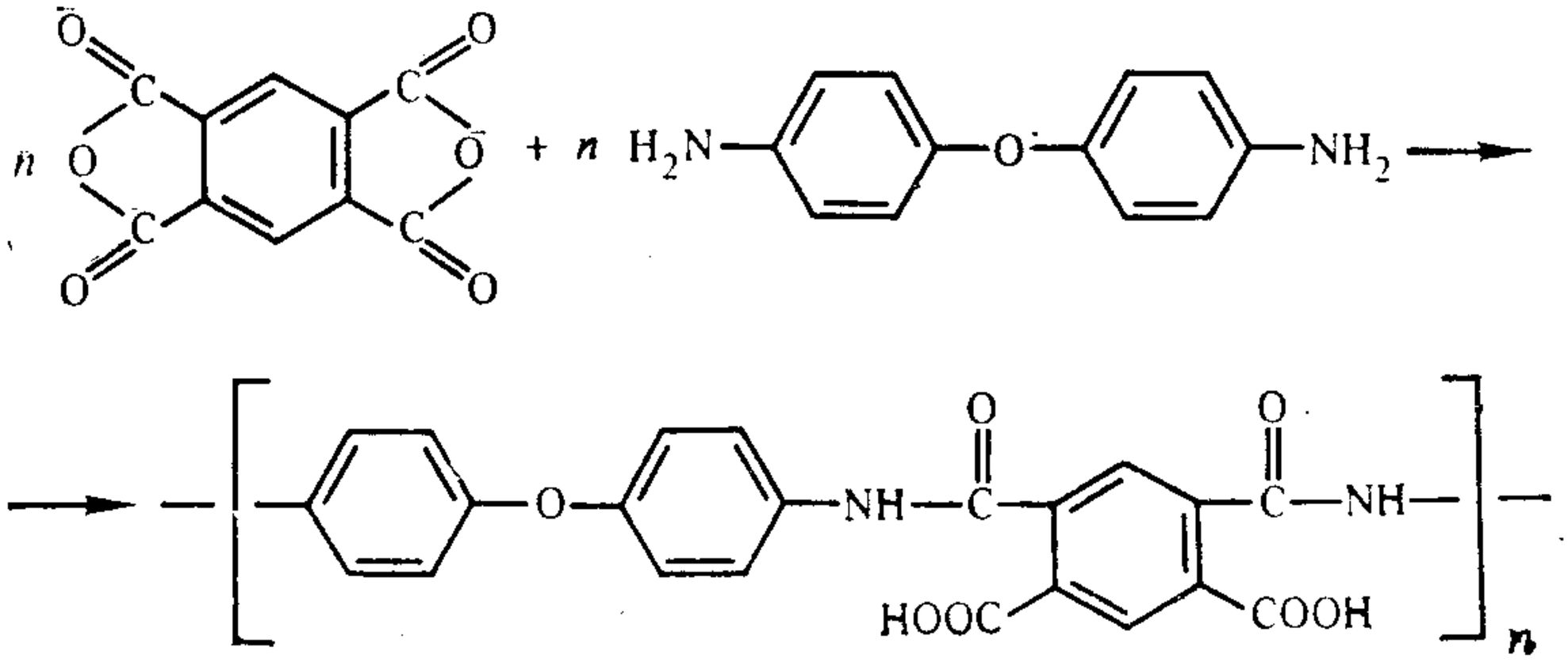
Отверждение таких олигомеров, называемых алкидными смолами, обычно проводят под действием кислорода воздуха.

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

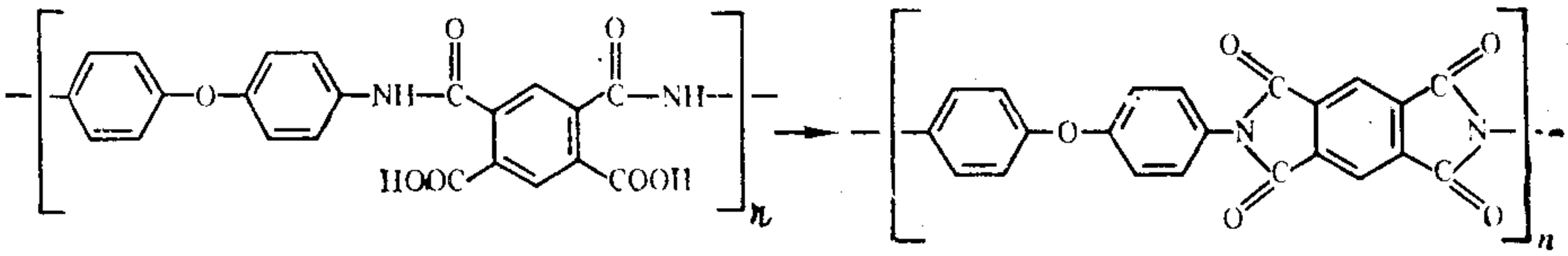


Отверждение этих полиэфиров может быть проведено сополимеризацией с ненасыщенными мономерами. Как видно, вторая стадия образования трехмерного полимера на основе ненасыщенных сложных полиэфиров — цепной процесс.

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



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



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

ЛИТЕРАТУРА

1. **Соколов Л. Б.** Основы синтеза полимеров методом поликонденсации.— М.: Химия, 1979, 264 с.
2. **Оудиан Дж.** Основы химии полимеров.— М.: Мир, 1974, 614 с.
3. **Коршак В. В., Козырева Н. М.** Поликонденсация. Изд. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1984, 79 с.
4. **Коршак В. В., Виноградова С. В.** Равновесная поликонденсация.— М.: Наука, 1968, 444 с.
5. **Коршак В. В., Виноградова С. В.** Неравновесная поликонденсация.— М.: Наука, 1972, 686 с.

V

часть

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРОВ

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

1. Возможностью синтеза одного полимера из другого путем химического превращения (синтез поливинилового спирта из поливинилацетата — с. 21, получение полиимидов из полиамидокислот — с. 294), синтезом сополимеров путем химического превращения гомополимеров (например, получение сополимера метилметакрилата и метакриловой кислоты частичным гидролизом полиметилметакрилата), а также возможностью химической модификации полимеров введением в их состав различных атомов или групп (хлорирование или сульфохлорирование полиэтилена).

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

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

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

Химические превращения полимеров условно подразделяются на следующие основные типы:

— реакции в боковых или основных цепях макромолекул, не приводящие к изменению их длины (*полимераналогичные превращения*);

— реакции деструкции, сопровождающиеся разрывом макромолекул под действием различных факторов (нагревание, облучение и т. п.) или химических агентов;

— реакции, приводящие к соединению (сшиванию) макромолекул друг с другом с образованием разветвленной или пространственной сетчатой структуры трехмерного полимера.

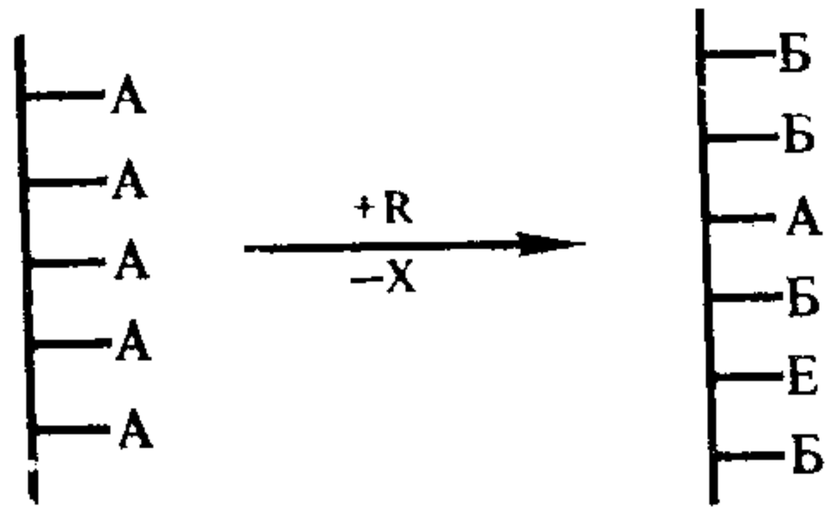
Условность этого деления химических превращений полимеров состоит в том, что в реальных случаях каждый из указанных трех типов реакций в чистом виде встречается сравнительно редко. Чаще полимераналогичные превращения сопровождаются частичной деструкцией цепей или их сшиванием, а многие процессы идут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

Глава 12

ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Впервые термин «полимераналогичные превращения» как химическую реакцию на полимере, протекающую без изменения степени полимеризации, ввел в химию полимеров в 1934 г. Г. Штаудиенгер. Однако задолго до этого получили значительное промышленное применение такие полимераналогичные реакции, как нитрование или эфиризация целлюлозы.

В общем виде полимераналогичное превращение можно представить схемой



(V–1)

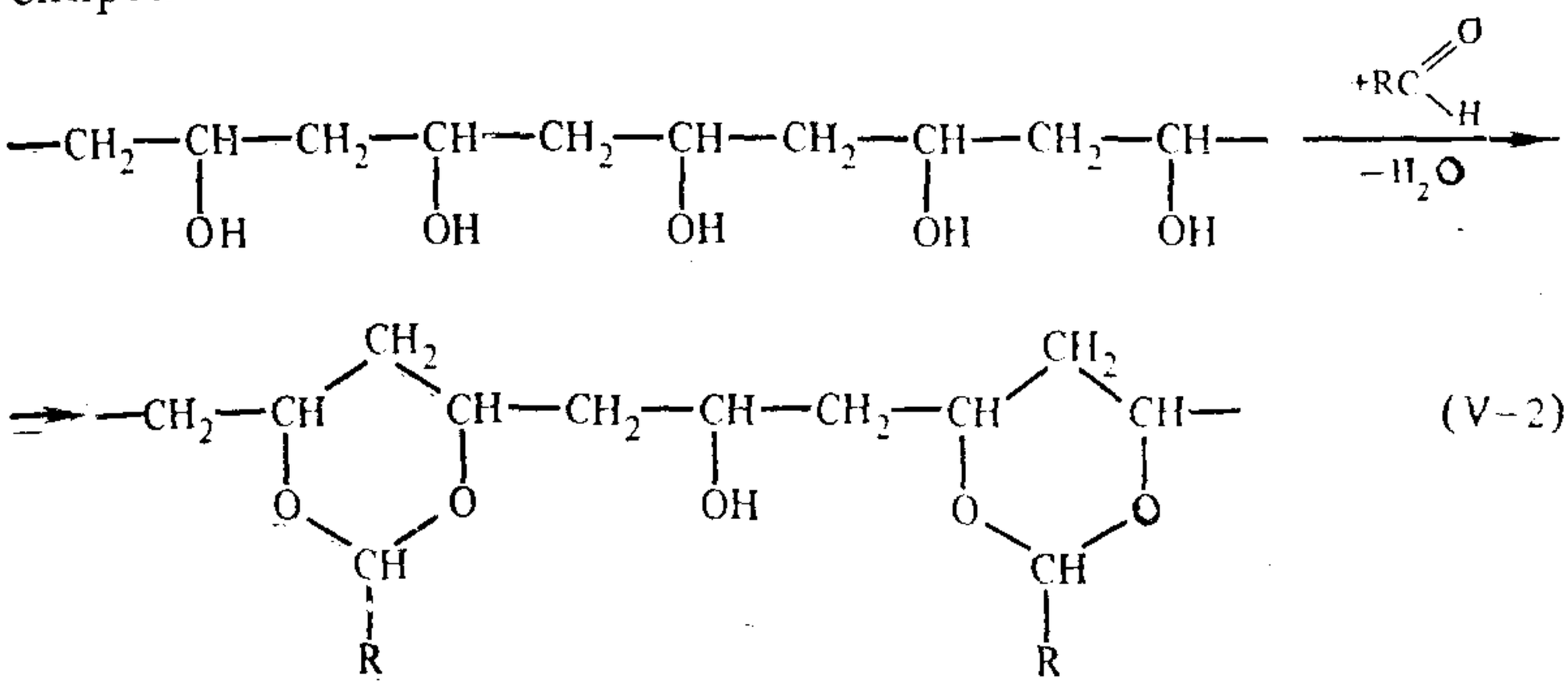
в которой А и Б — исходная и конечная функциональные группы; R — реагент; X — побочный низкомолекулярный продукт реакции; E — группа, образовавшаяся вследствие побочного превращения.

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

Так как реакционноспособные группы являются частью макромолекулы, нельзя отделить целевые продукты от исходного веще-

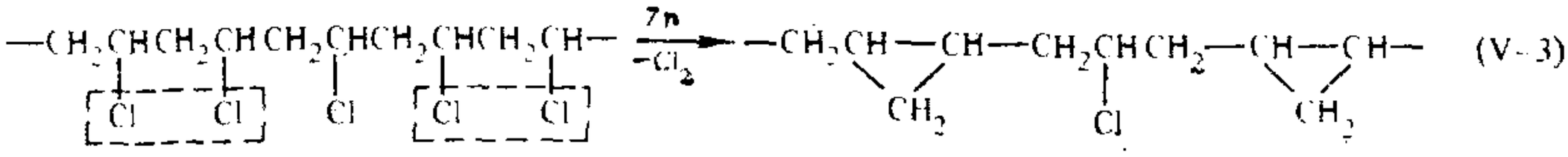
ства, часто не удается достигнуть полного превращения, а побочные реакции протекают на той же макромолекуле.

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



(V-2)

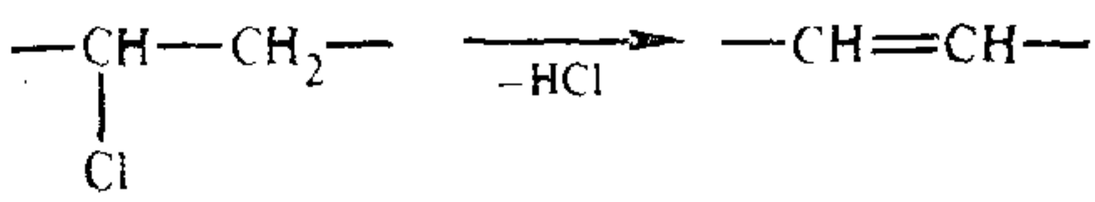
или отщеплении хлора от поливинилхлорида в присутствии цинка



(V-3)

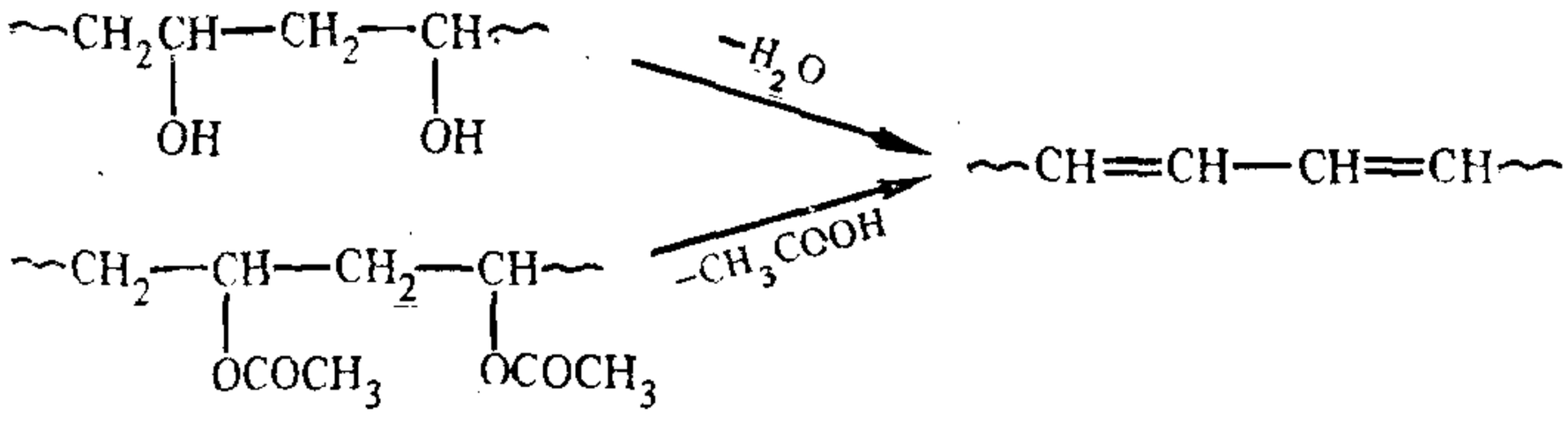
Для таких реакций по расчету Флори максимально возможное статистическое превращение составляет 86,5%.

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



(V-4а)

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



(V-4б)

В отличие от основной схемы (V-1) в реакциях (V-4а) и (V-4б), макромолекулы не реагируют с низкомолекулярным веществом, а

взаимодействуют внутримолекулярно [реагент R в схеме (V-1) отсутствует]. Если при таких превращениях длина цепи не изменяется, то их также считают полимераналогичными.

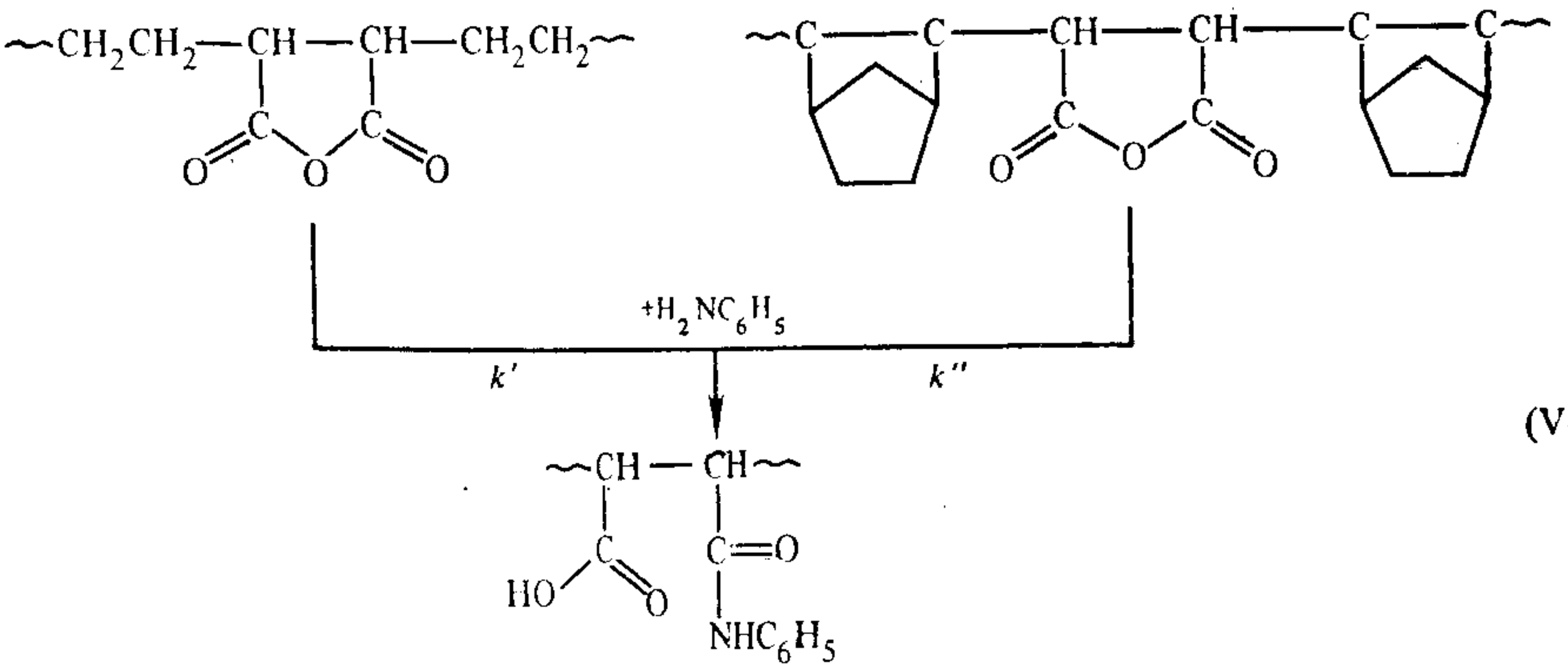
§ 1. Реакционная способность полимеров

Одним из основных правил полимерной химии является принцип равной реакционной способности функциональных групп в полимерах и низкомолекулярных соединениях. Для соблюдения этого принципа, однако, требуются вполне определенные условия: протекание реакции в достаточно разбавленной среде при полной растворимости исходных, промежуточных и конечных продуктов, а также полная доступность всех участков макромолекулы для низкомолекулярного реагента.

Для многих полимераналогичных превращений эти условия не соблюдаются и, следовательно, к ним не применим принцип равной реакционной способности. Основными причинами этого, обозначаемыми суммарно как «полимер—эффект», являются: доступность функциональных групп; влияние соседних групп; конфигурационный и конформационный эффекты; электростатический эффект; надмолекулярный или морфологический эффект; кооперативный эффект; эффект негомогенной активности; влияние длины цепей и концентрации.

В чистом виде каждый из перечисленных эффектов в полимераналогичных реакциях проявляется редко — обычно реакционная способность функциональных групп определяется совокупностью нескольких из них.

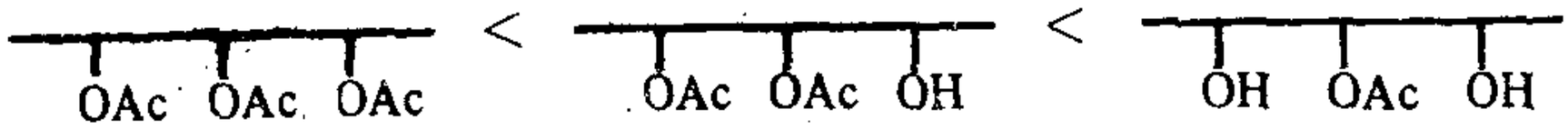
Доступность функциональных групп — обусловлена прежде всего стерическими препятствиями, которые существенно выше при наличии объемистых группировок в полимерной цепи по сравнению с теми же группировками в низкомолекулярном субстрате. Так, скорость взаимодействия анилина с сополимером малеинового ангидрида и этилена в диметилформамиде на два порядка выше, чем сополимера того же ангидрида с норборненом ($k'/k'' \approx 100$):



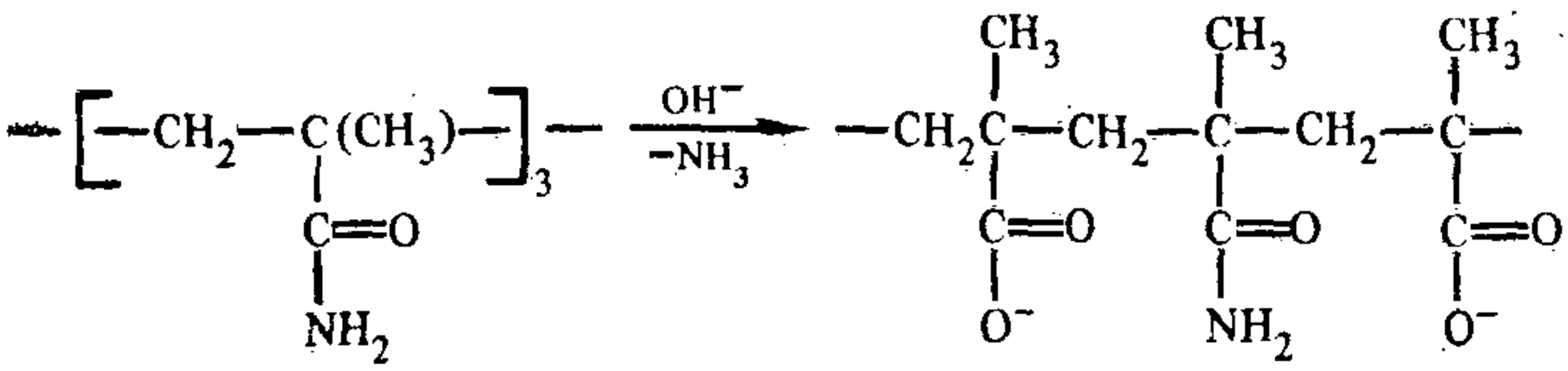
(V–5)

Ограниченная доступность функциональных групп может быть обусловлена и конформационным эффектом; например, повышение жесткости цепи в процессе циклизации полиамидокислот в полиимиды (с. 376) приводит к уменьшению скорости реакции с конверсией.

Влияние соседних групп — наиболее часто наблюдаемый эффект в реакциях полимераналогичного превращения, который может как ускорять, так и замедлять реакции функциональных групп, соединенных с основной цепью макромолекул. При исследовании щелочного гидролиза поливинилацетата установлено повышение скорости в ряду триад:



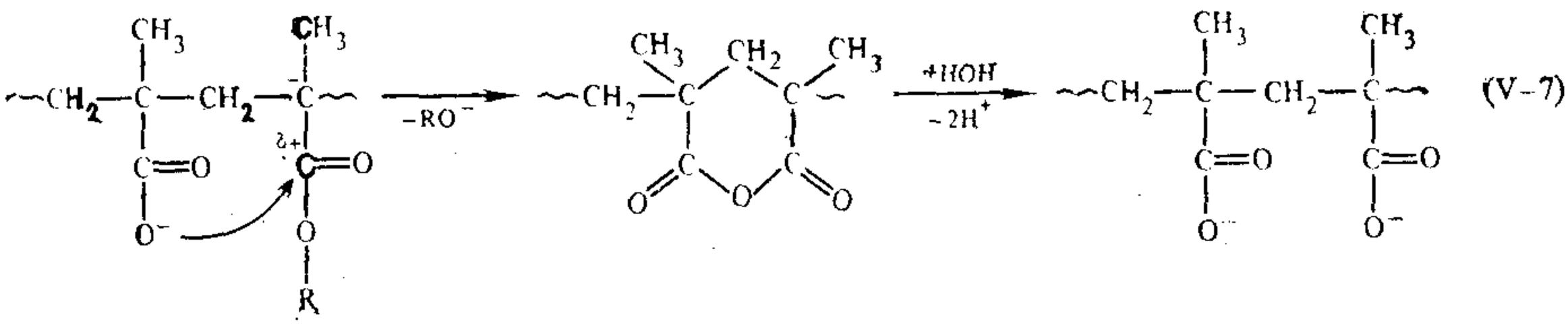
Ацетатная группа, расположенная между двумя ОН-группами, омыляется в 100 раз быстрее, чем находящаяся между двумя ацетатными. Причиной этого является адсорбция каталитически активных ионов OH^- на образующихся гидроксильных группах, что повышает локальную концентрацию щелочи в районе омыляемой группы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



(V–6)

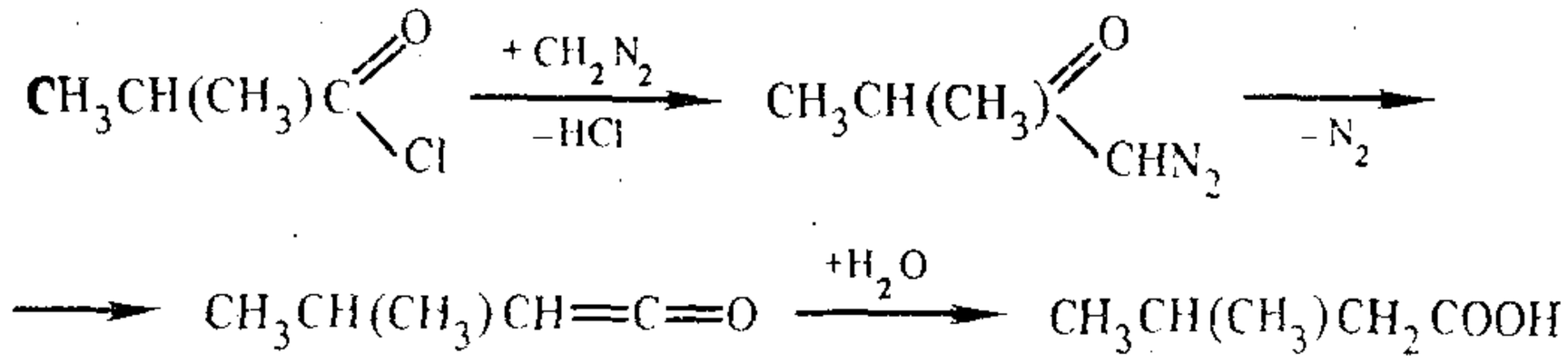
Появление рядом с амидной группой одной и тем более двух карбоксилатных групп препятствует подходу к амидной группе гидроксиданиона. Степень завершенности этой реакции не превышает 70%.

Часто влияние соседних групп проявляется через внутримолекулярные взаимодействия. Так, при омылении ряда алкилметакрилатов вскоре после начала реакции наблюдается явление самоускорения: вслед за первоначальным образованием карбоксилатных анионов гидролиз сложноэфирных групп идет не в результате их атаки гидроксидным ионом, а под действием соседних карбоксилатных анионов, причем гидролиз осуществляется через промежуточные образования ангидридных циклов:

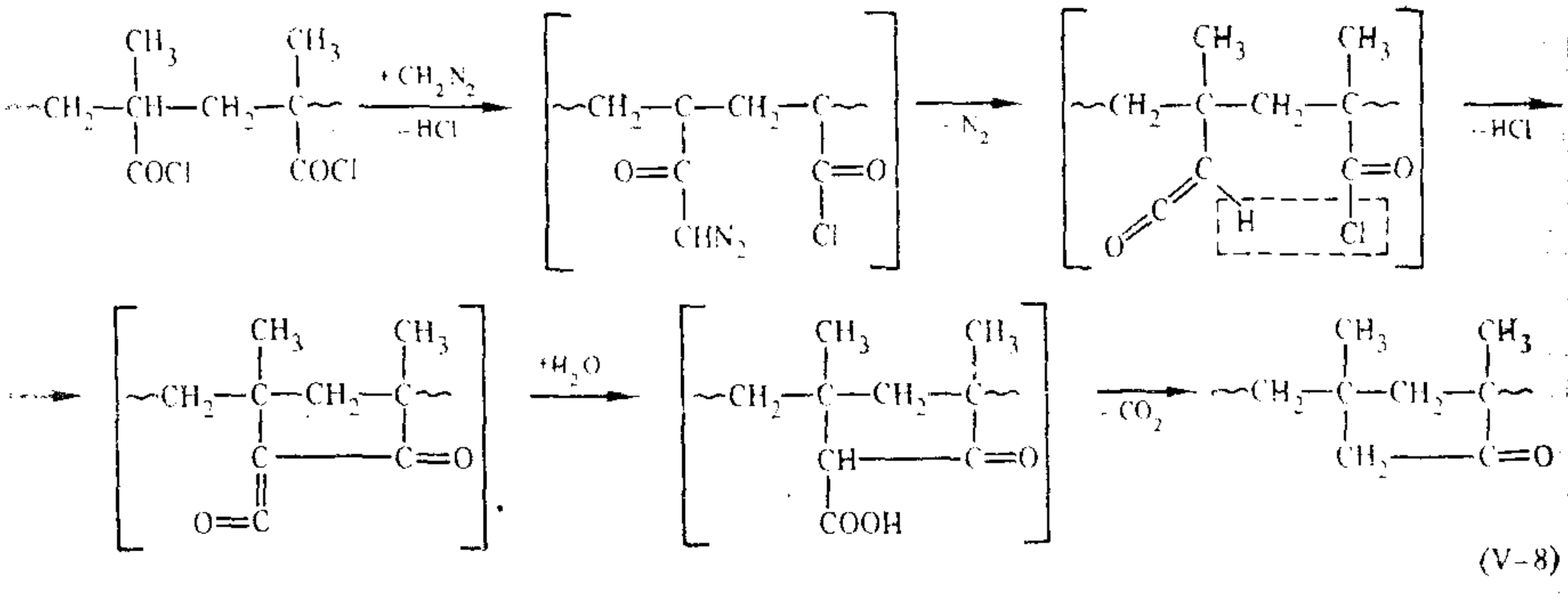


(V–7)

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

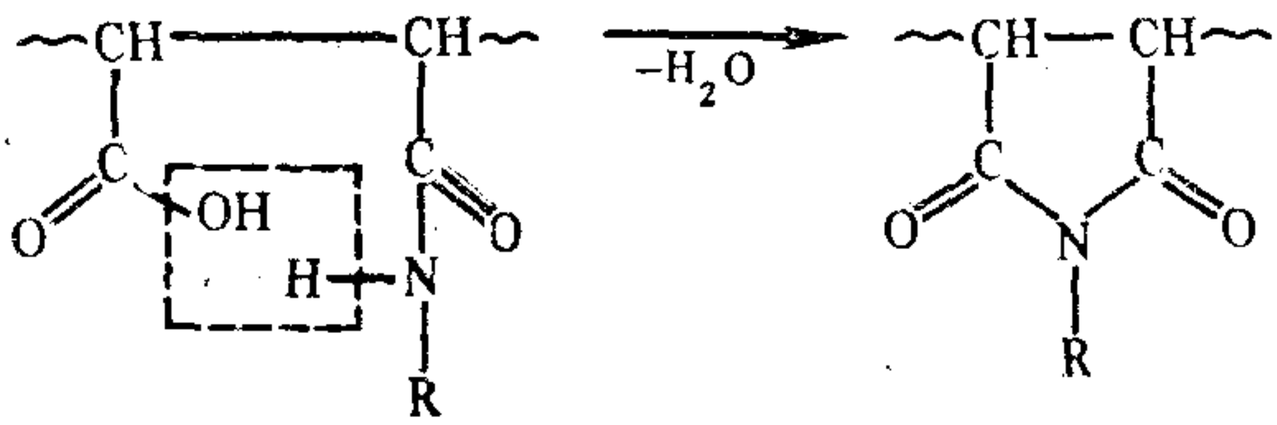


В то же время полимерный аналог указанного хлорангидрида — полихлорангидрид метакриловой кислоты реагирует с диазометаном с образованием циклолинейного поликетона:



(V-8)

В некоторых случаях природа соседней группы не оказывает существенного влияния на скорость полимераналогичного превращения. Так, скорость циклизации полиамидокислот, образующихся при взаимодействии сополимеров малеинового ангидрида и виниловых мономеров с аминами, не зависит от природы винилового сомономера, т. е. от характера соединенных с малеинамидным остатком звеньев:



Конфигурационный и конформационный эффекты. Характер соединения звеньев в цепи и их пространственное расположение оказывают существенное влияние на скорость и направление полимераналогичного превращения. Многими исследователями установлено, что изотактические полимеры реагируют быстрее синдиотактических или атактических. Так, при кислотном гидролизе меченного по атому углерода метилэфирной группы по-

лиметилметакрилата установлено, что омыление в изотактических последовательностях звеньев происходит в 16 раз быстрее, чем в атактических, и в 43 раза быстрее, чем тех же групп в синдиотактическом окружении. Однако в большинстве случаев соблюдается следующий ряд активности в полимераналогичных реакциях одного и того же полимера: изотактический > синдиотактический > атактический.

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

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

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

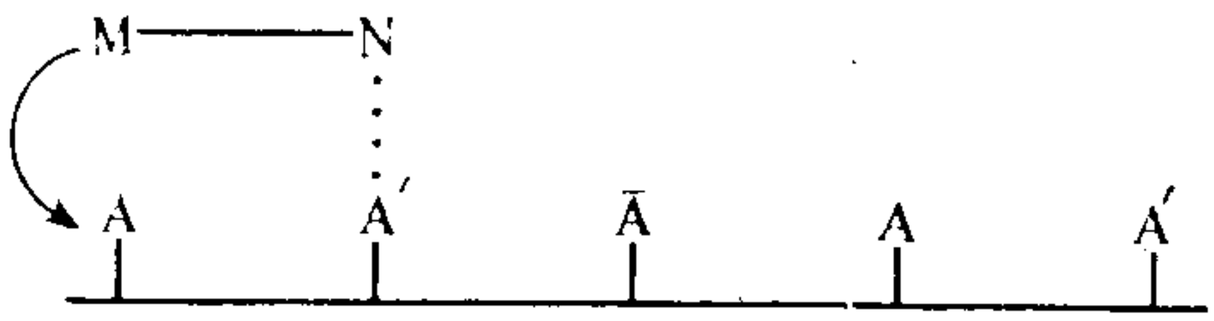
На практике влияние конформационного эффекта прослеживают путем осуществления одного и того же полимераналогичного превращения в растворителях, отличающихся по термодинамическому качеству в отношении полимерного субстрата.

Электростатический эффект — взаимодействие одинаково или различно заряженных групп в цепи может как замедлять, так и ускорять полимераналогичное превращение. В реакции щелочного гидролиза полиакриламида [см. схему (V-6)] электростатическое отталкивание отрицательно заряженными карбоксилатными группами гидроксид-иона способствует замедлению процесса. Этот пример иллюстрирует совместное проявление электростатического эффекта и эффекта соседней группы.

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

Кооперативный эффект обусловлен вторичными взаимодействиями между участками макромолекул субстрата и фрагмента-

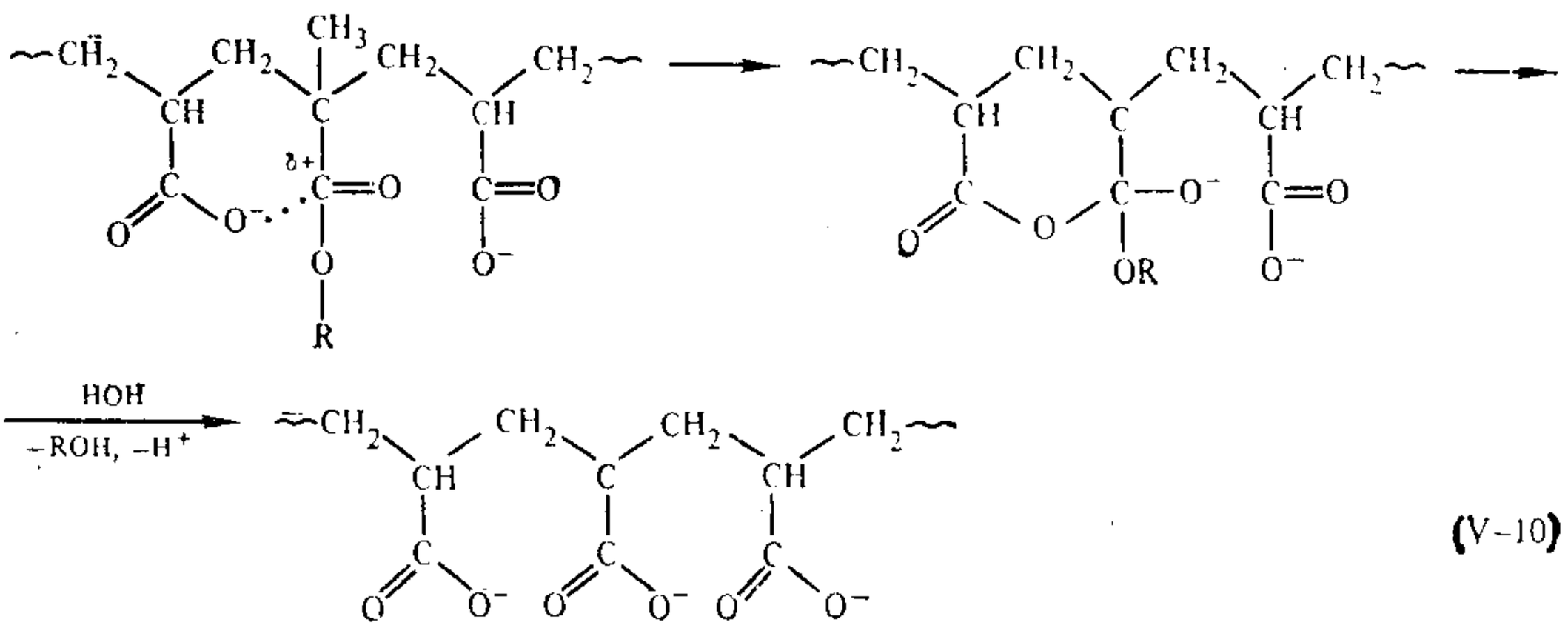
ми молекул реагента, не участвующими в основном химическом взаимодействии. Схематически это представлено ниже:



(V-9)

Функциональная группа A полимерной цепи является реакционным центром и взаимодействует с функциональной группой M реагента. Одновременно взаимодействуют между собой группа A′ полимера и вторая функциональная группа реагента N (это может быть кулоновское взаимодействие разноименно заряженных ионов или диполей, образование водородной связи или гидрофобное взаимодействие). Вторичное взаимодействие между группами A′ и N стабилизирует переходное состояние, образованное группами A и M, и ускоряет тем самым основную реакцию. Важное значение имеют кооперативные эффекты в ферментативных процессах. Примером является гидролиз ацетилхолинина $CH_3COOCH_2\overset{+}{N}(CH_3)_3OH^-$ в мышечных тканях под действием фермента ацетилхолинэстеразы: при атаке эстеразным фрагментом энзима сложноэфирной связи ацетилхолина образующееся переходное состояние стабилизируется вследствие электростатического взаимодействия положительно заряженного конца молекулы ацетилхолина с отрицательно заряженным участком молекулы фермента — в результате реакция гидролиза протекает практически мгновенно.

Кооперативное взаимодействие может осуществляться и в пределах макромолекулы без участия низкомолекулярного реагента. Так, при гидролизе сополимера акриловой кислоты с *пара*-нитрофенилметакрилатом при pH 6 вместо ожидаемого уменьшения скорости из-за электростатических эффектов наблюдалось ее повышение примерно в миллион раз по сравнению с гидролизом низкомолекулярного аналога. Этот эффект обусловлен следующими взаимодействиями (R—*n*-$NO_2C_6H_4O$):



(V-10)

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

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

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

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

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

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

Влияние длины цепей и концентрации. При полимераналогичном превращении в растворе часто наблюдаются неравномерности концентрации реагирующих групп по реакционному объему: локальная концентрация функциональных групп полимера внутри макромолекулярных клубков будет выше, чем в среднем по объему раствора. В то же время при затрудненной диффузии низкомолекулярного агента внутрь клубков — особенно в случае, если они компактные (реакция в термодинамически плохом растворителе) — даже в случае эквивалентного соотношения реагентов или избытка низкомолекулярного вещества концентрация последнего внутри клубков окажется меньше средней по реакционному объему. Недостаток одного из реагентов в зоне реакции (внутри клубка) будет влиять как на скорость реакции, так и на возможное строение продуктов превращения.

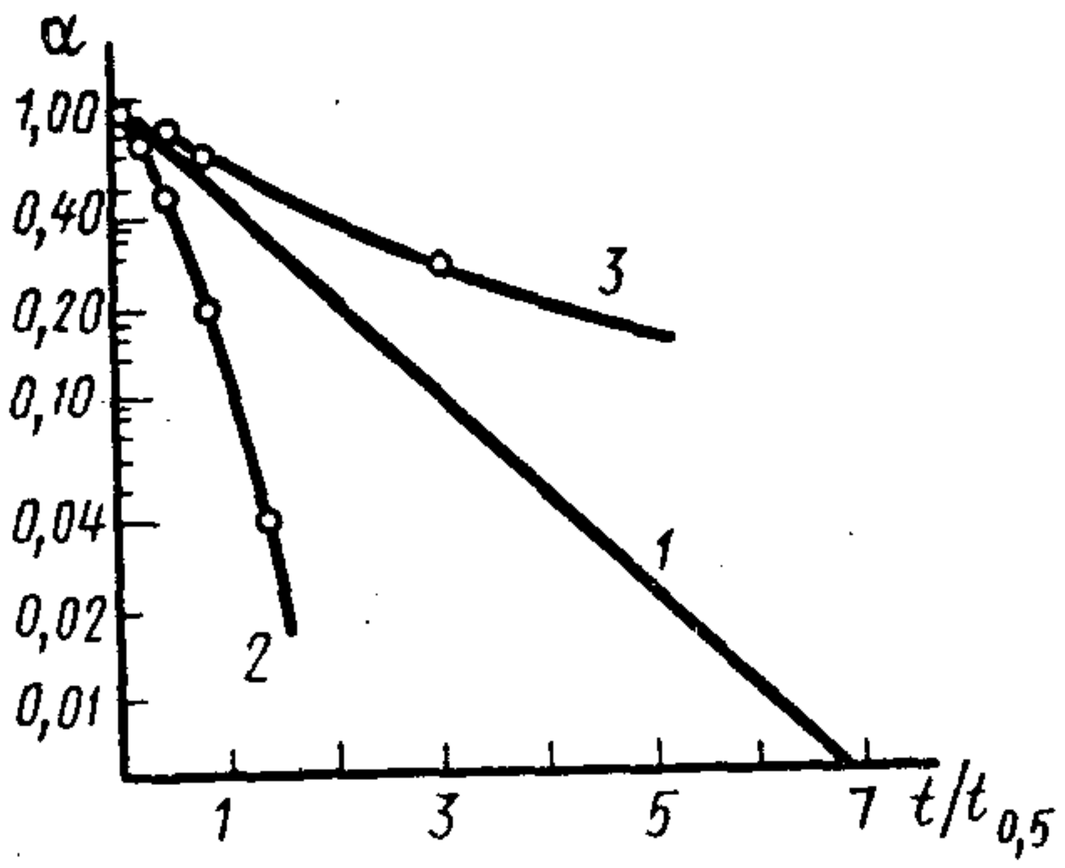


Рис. V-1. Зависимость доли непревращенных функциональных групп в полимере α от времени:
1 — $k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 1 : 1$; *2* — $k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 2 : 5$; *3* — $k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 0{,}5 : 0{,}2$

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

Некоторые аспекты кинетики полимераналогичных реакций. Влияние многих факторов на протекание полимераналогичных превращений значительно осложняют кинетические исследования реакций на полимерах. Однако они становятся возможными при исключении большинства из рассмотренных выше «полимерных» эффектов. Так, при проведении процесса в разбавленном растворе в тета или хорошем растворителе, не способном к специфическому взаимодействию с полимером (сольватация, диполь-дипольное или ионное взаимодействие), и при отсутствии в исходном и образующемся полимерах объемистых или способных к ионизации групп удается исключить или свести к минимуму почти все рассмотренные выше влияния, кроме эффекта соседних групп. Примерами таких реакций являются процессы гидролиза или этерификации по боковым группам полимеров акрилового ряда. Для таких полимерных реакций академик Платэ Н. А. с сотр. разработали кинетическую модель, хорошо согласующуюся с экспериментальными результатами. В представленном на схеме V-1 полимераналогичном превращении выделим три различных вида последовательностей исходных (А) и прореагировавших (Б) звеньев: —ААА—; —БАА— (или —ААБ—)

и —БАБ—. Реакционная способность групп А во всех трех триадах различна и характеризуется константами скорости k_0 (нет прореагировавших соседних групп), k_1 (одна прореагировавшая соседняя группа) и k_2 (две прореагировавшие соседние группы).

В случае ускоряющего влияния соседних групп $k_0<k_1<k_2$, а при замедлении соблюдается обратное неравенство $k_0>k_1>k_2$, графически эти ситуации выражены, соответственно, кривыми *2* и *3* на рис. V-1.

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

$$P[\mathrm{A}] =$$

$$= \exp(-k_2 t)\{2(k_2-k_1)\exp X \int \exp(k_2-2k_1)\,t \exp[Y \exp(-k_0 t)]\,dt +$$

$$+ (2k_1-k_0-k_2)\exp X \int \exp(k_2-k_0-2k_1)\exp[Y\exp(-k_0 t)]\,dt + C\}, \quad \text{(V-11)}$$

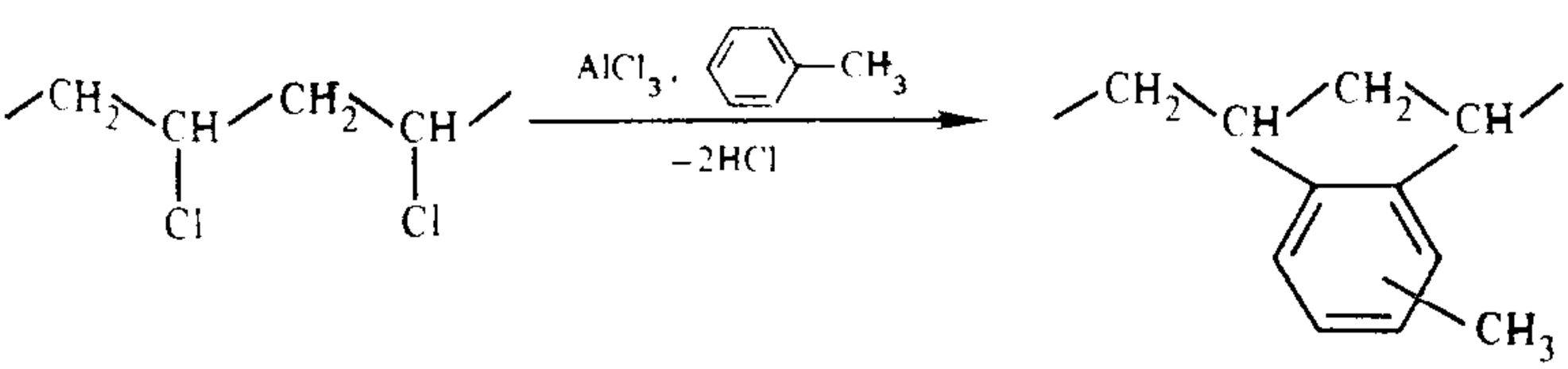
в котором C — константа; $Y=2(k_0-k_1)/k_0$; $X=2(k_1-k_0)/k_0$.

С использованием статистического метода Монте-Карло выведены уравнения для оценки композиционного состава образующихся в результате полимераналогичного превращения высокомолекулярных соединений [1].

§ 2. Циклизация при полимераналогичных превращениях

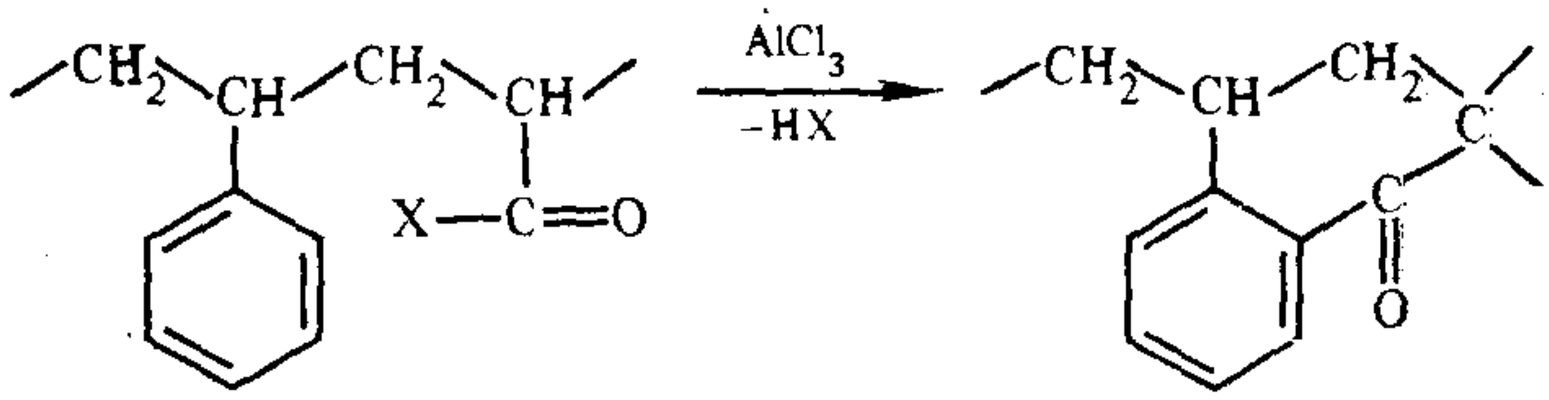
В результате многих полимераналогичных реакций превращения боковых функциональных групп приводят к изменению строения основной цепи; чаще (но не всегда!) это происходит в результате процессов циклизации. Реакции (V-2) и (V-3) иллюстрируют эту способность на примере ацеталирования поливинилового спирта и дегидрохлорирования поливинилхлорида (ПВХ).

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



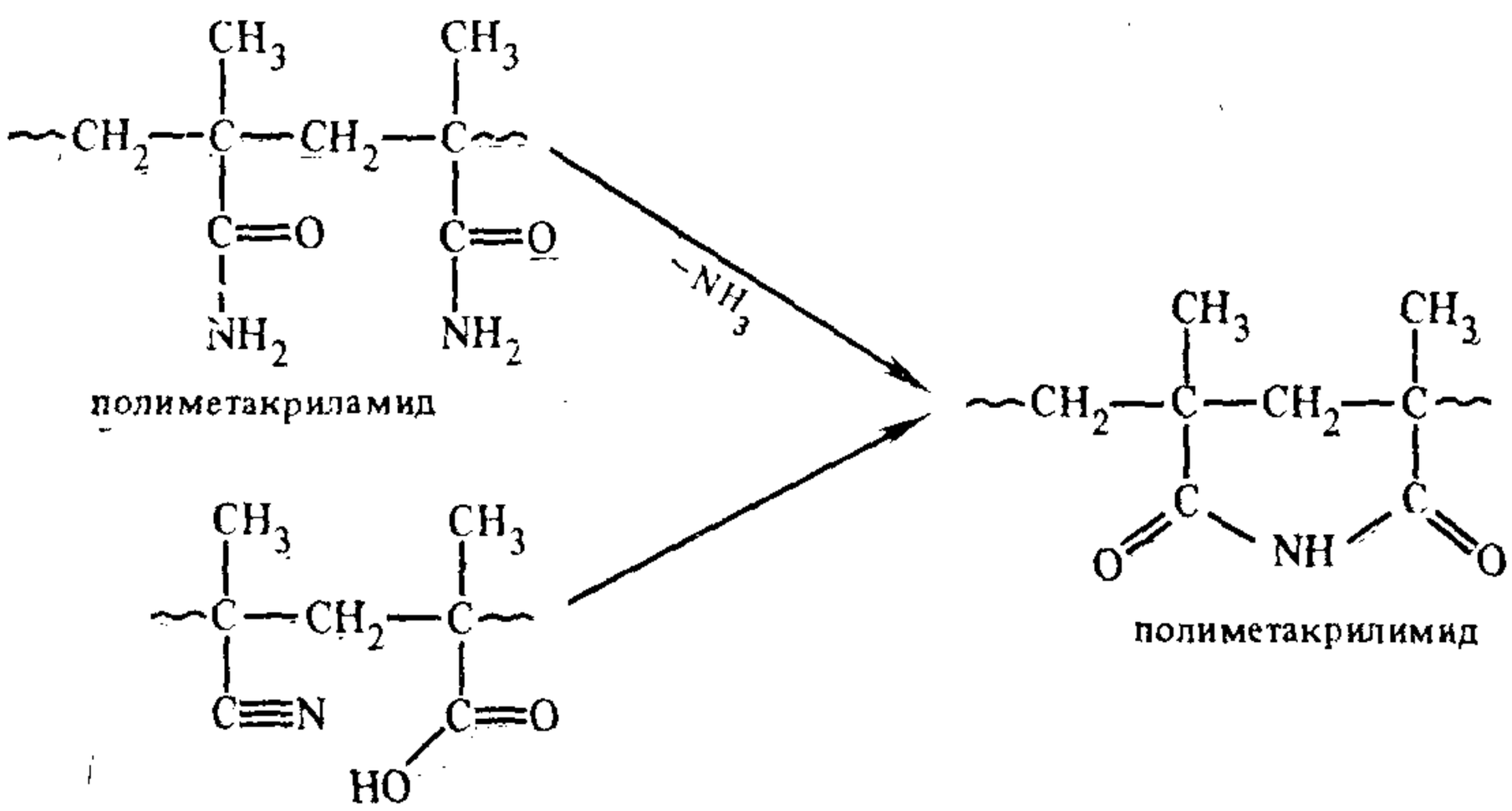
(V-12)

Образование циклов в основной цепи может произойти и в результате межфрагментной реакции звеньев сополимеров. Так, сополимер стирола и производных акриловой кислоты в условиях реакции Фриделя—Крафтса циклизуется с участием ароматического кольца стирольного звена:



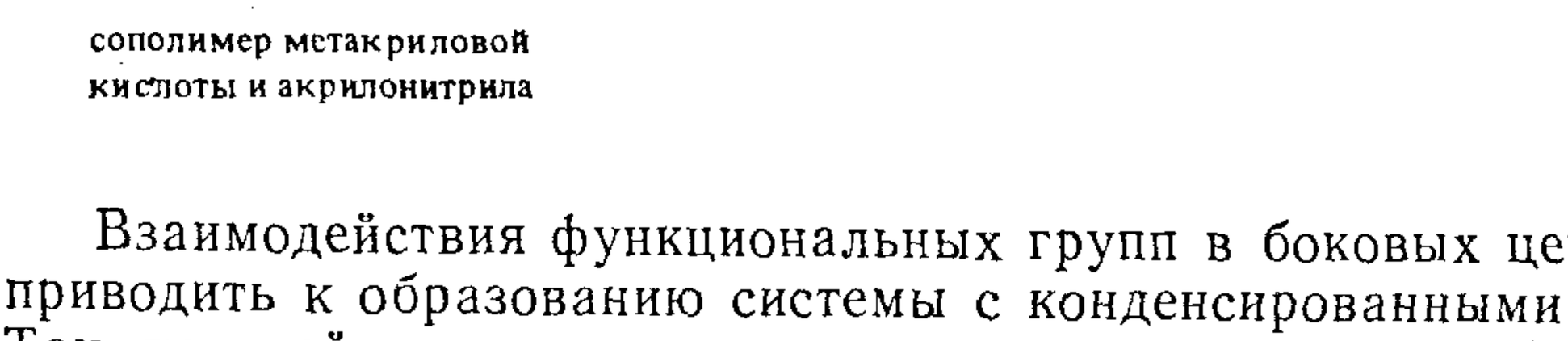
(V–13)

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



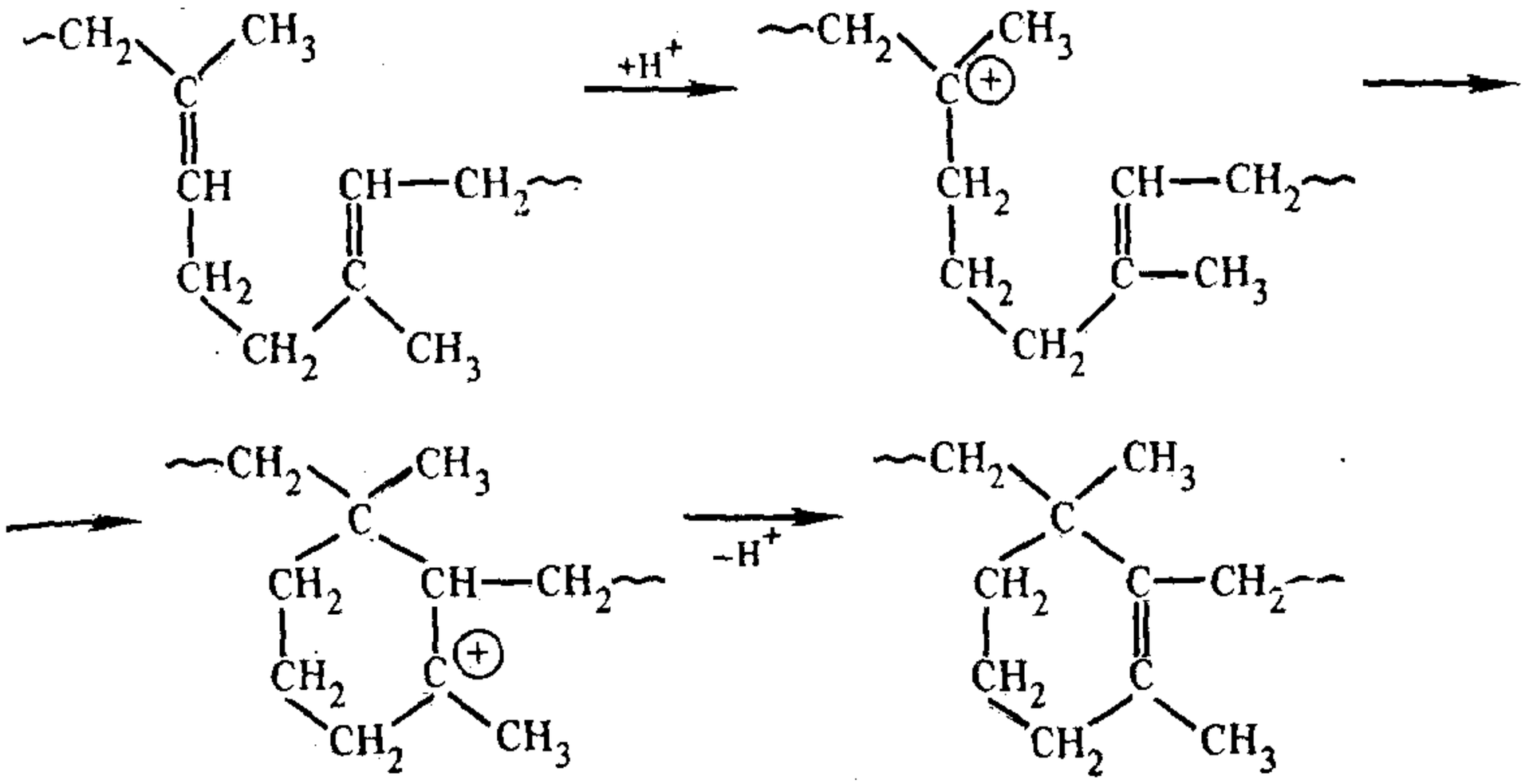
(V–14)

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



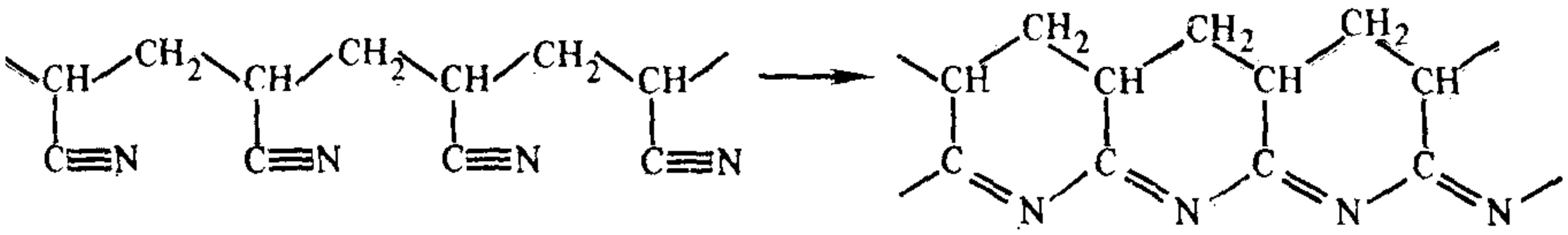
(V–15)

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

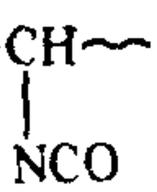


(V–16)

В результате анионного инициирования или при термическом воздействии (~200°) боковые нитрильные группы полиакрилонитрила превращаются по схеме



(V–17)

Аналогично образуются сопряженные циклические структуры и из поливинилизоцианата 

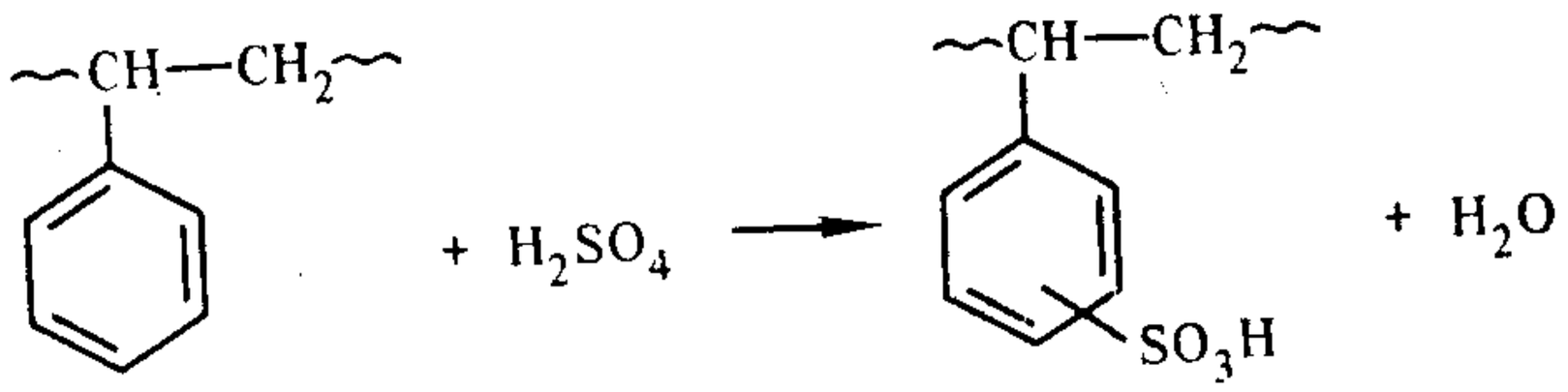
§ 3. Полимераналогичные превращения трехмерных полимеров *

Полимераналогичные превращения широко используют для модификации трехмерных полимеров с целью введения в их составные повторяющиеся звенья тех или иных функциональных групп. При этом изменяется лишь молекулярная масса СПЗ, но не изменяется число звеньев во фрагментах между узлами сетки. Химические превращения применяют при получении ионообменных и хроматографических полимерных материалов, гетерогенных полимерных катализаторов и носителей для иммобилизации биологически активных веществ.

Химические превращения трехмерных полимеров в более широком смысле — это гетерогенные реакции в двухфазных системах: фазы набухшего полимера (полимерная фаза) и жидкой фазы растворимого реагента. Процесс включает стадию диффузии реагента

* § 3 написан проф. Ю. А. Лейкиным.

из раствора в полимерную фазу и стадию взаимодействия реагента с активной группой полимера. Типичным примером является реакция сульфирования трехмерного сополимера стирола и дивинилбензола серной кислотой:



Скорость химического превращения трехмерного полимера может лимитироваться:

— внешней диффузией, т. е. диффузией реагента в растворе к поверхности полимерной частицы;

— внутренней диффузией, т. е. перемещением реагента в полимерной фазе к месту взаимодействия с функциональной группой;

— собственно химической реакцией.

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

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

Второй подход формализует все изменения реакционной способности функциональных групп и изменения активности реагента в полимерной среде, относя их только к этой фазе. Практическая реализация этого подхода затруднена сложным математическим аппаратом Марковских процессов, особенно для случая сопоставимого вклада внутренней диффузии и химической реакции. Основным преимуществом подобного подхода является возможность оценки факторов неоднородности полимерной матрицы.

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

$$[R] \xrightarrow{P_R} [\overline{R}]; \quad \overline{\Pi A} + \bar{R} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \overline{\Pi R} + \bar{A}; \quad \bar{A} \xrightarrow{1/P_A} A$$

где R — растворимый реагент, распределенный между полимерной $[\overline{R}]$ и жидкой [R] фазами с коэффициентом распределения P_R; ΠA и ΠR — исходные и превращенные группы полимера; A — низ-

комолекулярный продукт реакции; P_A — коэффициент его распределения между полимерной и жидкой фазами. В большинстве случаев $P_R > 1$, т. е. твердая фаза (в схеме обозначена надстрочной чертой) обогащена реагентом по сравнению с жидкой фазой. Транспорт реагента $R \rightarrow \overline{R}$ лимитируется коэффициентом диффузии D в соответствии с законом Фика.

Скорость собственного химического превращения может быть представлена уравнением

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

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

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

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

Оценивая возможный диффузионный транспорт реагента и сравнивая этот показатель с расходом реагента в химической реакции, можно определить лимитирующую стадию полимераналогичного превращения трехмерного полимера. Совместные решения дифференциальных уравнений для внутренней диффузии и химической реакции с конечными относительно простыми аналитическими интегральными выражениями возможны только для простых случаев, например когда форма частиц полимерной фазы является сферической, пластинчатой или цилиндрической, химическая реакция является необратимой, а коэффициент диффузии неизменным.

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

$$F = 1 - 3\left(\frac{1}{\sqrt{x}\,\mathrm{tg}\,x^{0,5}} - -\frac{1}{x}\right)\exp(-kt) +$$

$$+\sum_{n+1}^{n=\infty} \frac{6}{\pi^2 (\pi^2/x - n^2 - 1)\, n^2} \exp\left(-\frac{D\pi^2 n^2}{r^2} t\right),$$

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

Обобщенная константа скорости изменяется в пределах $0 < x < \infty$. При $x \rightarrow 0$ лимитирующей стадией является химическая реакция пер-

вого порядка и уравнение для степени завершенности трансформируется к более простому виду $F = 1 - \exp(-kt)$.

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

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{D\pi^2 n^2}{r^2} t\right).$$

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

Решение общего уравнения, учитывающего химическое превращение и внутреннюю диффузию, может быть проведено на ЭВМ по градиентным и безградиентным методам поиска с минимизацией функции отклонения $\sum_{i=1}^{i=b} (F^{\text{расч}} - F^{\text{эксп}})^2$, где b — число точек экспериментальной кривой.

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

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2 q} \sum \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{D\pi^2 n^2}{r^2 q} t\right),$$

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

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

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

$$P_a \xrightarrow{k_a} П_a + NP_и \xrightarrow{k_2} [П_a + П_и] = П_{общ},$$

в которой исходная активная группа P_a не имеет прореагировавших соседей и реагирует с константой скорости k_a, образуя новую

группу $П_а$ и какое-то число (N) групп $Р_и$ с измененной активностью. Группы $Р_и$ расходуются в соответствии с константой скорости k_2, давая конвертированные группы $П_и$. Сумма групп $П_а$ и $П_и$ соответствует общей степени превращения.

Общее уравнение для F в интегральной форме

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

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

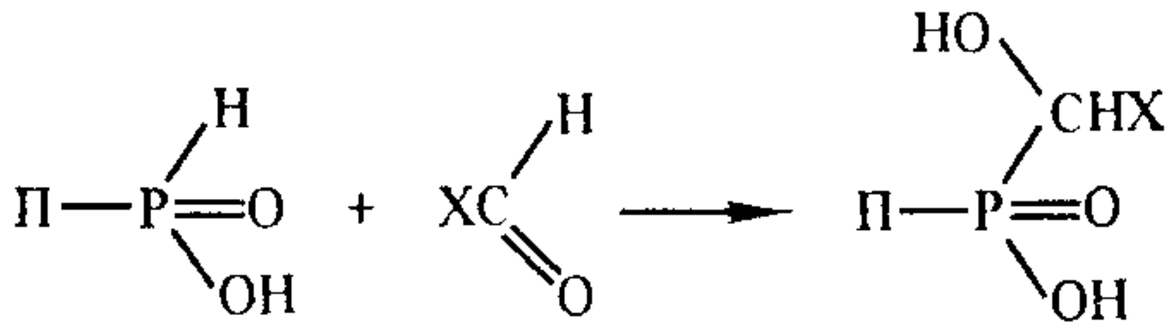
$$-\ln(1-F) = k_a(1-N)t, \qquad (б)$$

а конечная часть — в тех же координатах уравнением

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

Константу k_2 получают из второго участка, а затем совместным решением выражений (б) и (в) рассчитывают k_a и N.

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



(где П — полимерная матрица) получено корреляционное уравнение

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

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

Глава 13

РЕАКЦИИ ДЕСТРУКЦИИ И СШИВАНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ

§ 1. Процессы деструкции полимерных макромолекул

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

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

— скорость инициирования намного меньше скорости деполимеризации; в этом случае происходит быстрая деполимеризация, а среднемассовая x_w и среднечисловая x_n степени полимеризации в ходе деструкции не изменяются;

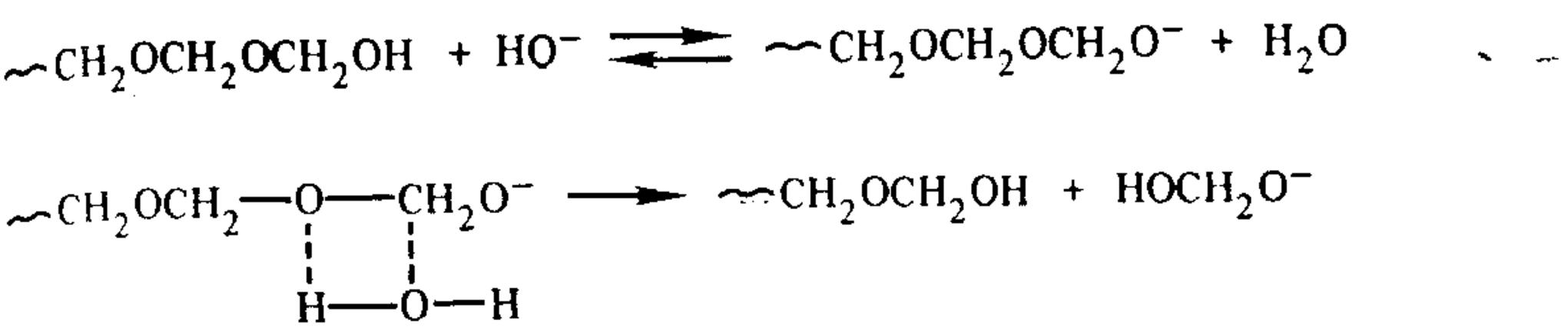
— скорость инициирования намного больше скорости деполимеризации; при этом наблюдается постепенное уменьшение длины значительной доли цепей.

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

$$\frac{\bar{x}_n}{\bar{x}_{n_0}} = \frac{\bar{x}_w}{x_{w_0}} = 1 - \alpha \qquad \text{(V-18)}$$

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

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



(V–19)

Отщепление протона ионом OH^- от концевой группы ПОМ—ОН с $M_\eta = 7000$ в водном растворе щелочи при 25° происходит с константой скорости 100 ± 200 л/(моль·мин), а отщепление иона $HOCH_2O^-$ — значительно медленнее. Так как исходный ПОМ—ОН имеет широкое ММР, по ходу деструкции наблюдается повышение величины M_η. По закону концевых групп происходит и термическая деструкция полиизопрена при 200° в инертной атмосфере; процесс имеет радикальный характер и сопровождается образованием в качестве основного продукта распада циклического дипентана — 1-метил-4-изопропен-циклогексана.

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

$$-\ln \frac{\bar{x}_n - 1}{\bar{x}_n} = \ln \frac{\bar{x}_{n_0} - 1}{\bar{x}_{n_0}} + k_{\text{з.сл}} t, \qquad \text{(V-20)}$$

где $k_{\text{з.сл}}$ — константа скорости разрыва цепи по закону случая. Для небольших степеней превращения химически нестойких связей (менее 5%) используют более простое уравнение:

$$\frac{1}{\bar{x}_n} = \frac{1}{\bar{x}_{n_0}} + k_{\text{з.сл}} t. \qquad \text{(V-21)}$$

Концентрация макромолекул c_x со степенью полимеризации x_{n_t} изменяется во времени по закону

$$c_x = c_0 [1 - \exp(-k_{\text{з.сл}} t)] \exp - \left[(\bar{x}_{n_t} - 1) k_{\text{з.сл}} t \right] \times$$

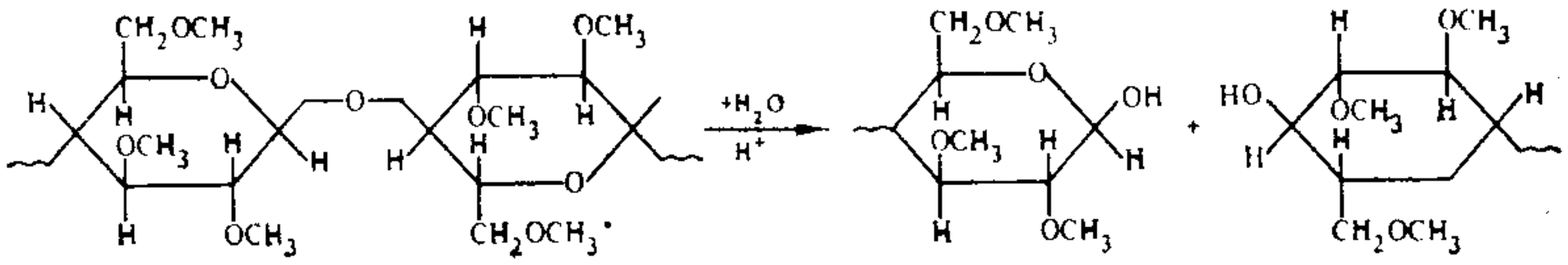
$$\times \{2 + (\bar{x}_n - \bar{x}_{n_t} - 1) [1 - \exp(k_{\text{з.сл}} t]\}, \qquad \text{(V-22)}$$

где c_0 — начальная концентрация полимера.

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

Деструктивный распад по закону случая простых эфиров целлюлозы — гидролитическое расщепление основных цепей этих поли-

меров по глюкозидным связям, рассмотрим на примере метилцеллюлозы:



Экспериментальные данные по гидролизу метилцеллюлозы в 35%-ной соляной кислоте при 0° подтверждают протекание этого процесса по закону случая (рис. V-2).

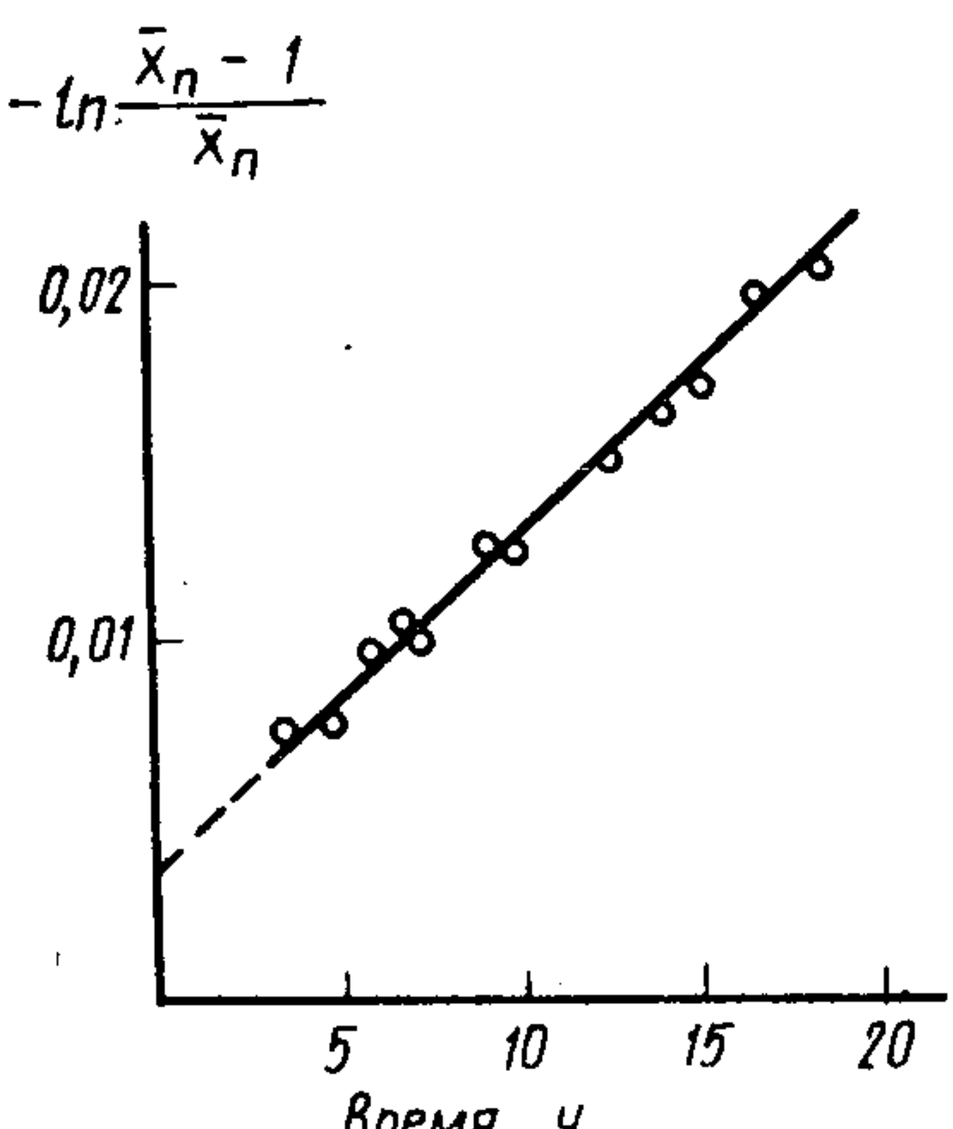


Рис. V-2. Зависимость среднечисловой степени полимеризации от продолжительности процесса гидролиза метилцеллюлозы в 35%-ной соляной кислоте при 0° в координатах уравнения (V-20)

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

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

$$\frac{\bar{x}_n}{\bar{x}_{n_0}} = 1 - \alpha. \qquad \text{(V-23)}$$

2. Оба осколка распадаются до конца, при этом

$$\frac{\bar{x}_n}{\bar{x}_{n_0}} = \frac{N}{N_0}(1 - \alpha), \qquad \text{(V-24)}$$

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

$$\frac{\bar{x}_n}{\bar{x}_{n_0}} = \frac{\bar{x}_w}{\bar{x}_{w_0}} = (1 - \alpha)^{0,5}. \qquad \text{(V-25)}$$

3. Разрыв цепи с деполимеризацией осколков, осложненный различной реакционной способностью концевых и неконцевых распадающихся связей. Например, при кислотно-каталитическом распаде полиоксиметилена, у которого концевые и неконцевые ацетальные связи $\sim CH_2OCH_2\sim$ обладают различной реакционной способностью. Исследование деструкции полиоксиметилена с концевыми метоксигруппами (ПОМ—OCH_3), наличие которых исклю-

чает деполимеризацию по закону концевых групп, показало, что изменение молекулярной массы полимера не описывается ни уравнением (V-23), ни уравнением (V-25). Предположив, что разрыв цепей происходит по закону случая с последующей быстрой деполимеризацией (молекулярная масса остающегося полимера практически не изменяется), получили следующую систему уравнений для изменения массы полимера m и числа молекул с полуацетальными связями N:

$$-\frac{dm}{dt} = 2k_{з.сл}N + k_{деп}N, \qquad \text{(V-26)}$$

$$\frac{dN}{dt} = k_{з.сл}m - 3k_{з.сл}N - \frac{2k_{деп}N^2}{m}. \qquad \text{(V-27)}$$

Полуацетальные связи $\sim CH_2OCH_2OH$, обладающие высокой реакционной способностью, обусловливают протекание деполимеризации.

При начальных условиях $m=m_0$ и $N=0$ при $t=0$ уравнения (V-26) и (V-27) имеют решение

$$m = m_0 \exp\left\{\left(\frac{2k_{деп}}{k_{з.сл}} + 1\right)[\ln(2 - \exp(-k_{з.сл}t)) - k_{з.сл}t]\right\}, \qquad \text{(V-28)}$$

в которое не входит исходная степень полимеризации. Значение $k_{з.сл}$ рассчитывают по уравнению (V-20) при малых степенях превращения, $k_{деп}$ определяют по уравнению (V-28). На рис. V-3 приведены найденные экспериментально и вычисленные по уравнению (V-28) изменения массы ПОМ—OCH_3 при кислотно-каталитической деструкции, которые удовлетворительно совпадают. Наблюдаемые при глубоких степенях превращения отклонения обусловлены возрастающим вкладом расщепления по более реакционноспособным концевым ацетальным связям, доля которых повышается.

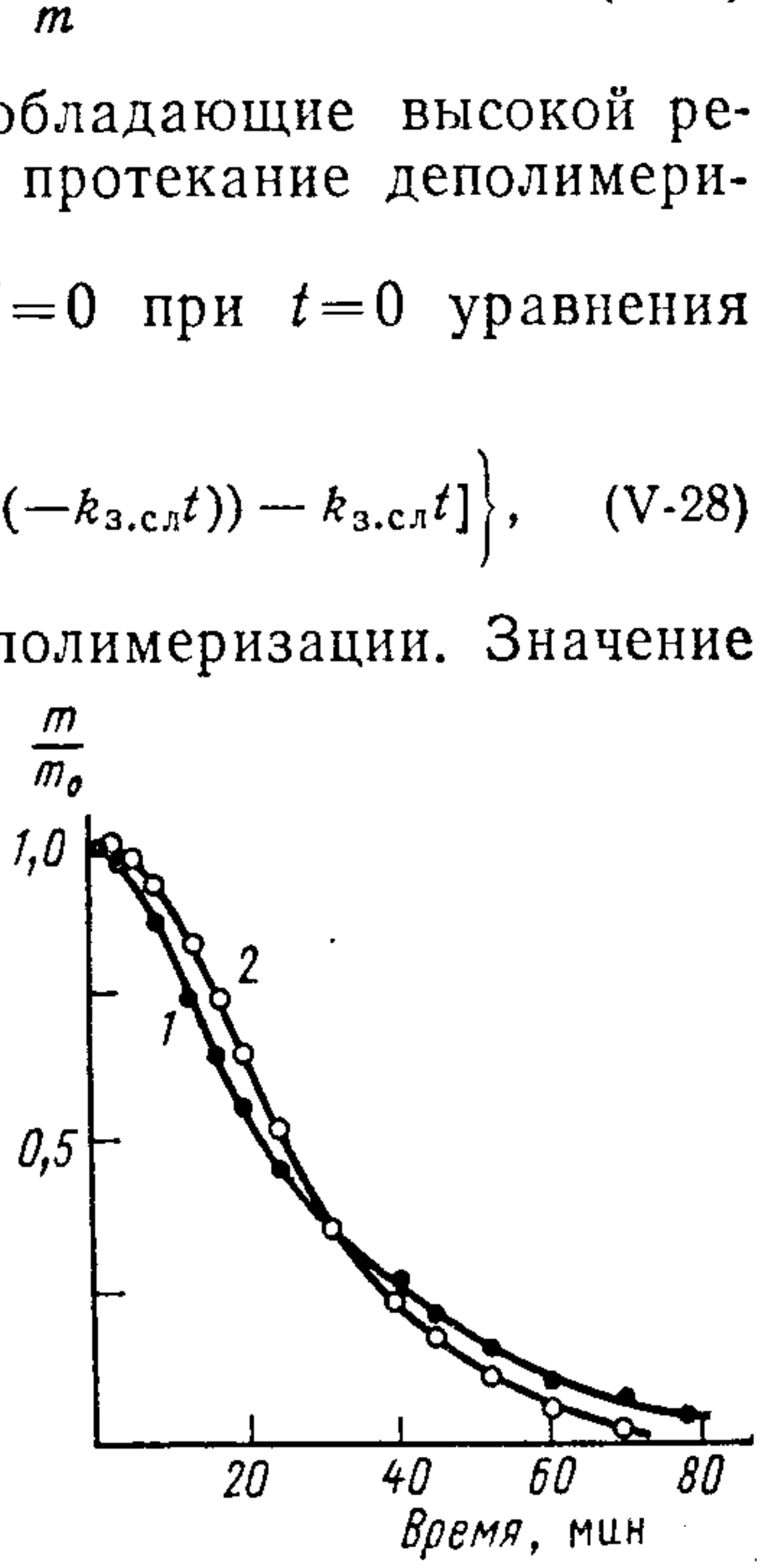


Рис. V-3. Изменение массы в процессе кислотной деструкции полиоксиметилена с концевыми метоксигруппами при 30° в растворе в гексафторацетоне ($M\eta$ исходного полимера — 19 500, HCl — 0,044 моль/л, воды — 8,9 моль/л):

1 — экспериментальные данные; *2* — рассчитанные по уравнению (V-28)

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

Особенности деструкции макромо-

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

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

$$\bar{x}_n = \frac{\bar{x}_n + (\bar{x}_{n_0} - \bar{x}_{ол})(\bar{x}_{ол} - 1)[1 - \exp(-kt)]}{1 + (\bar{x}_{n_0} - \bar{x}_{ол})[1 - \exp(-kt)]} . \qquad \text{(V-29)}$$

Степень превращения по массе α и скорость ее изменения во времени $d\alpha/dt$ соответственно равны:

$$\alpha = 1 - \{\exp - [(\bar{x}_{ол} - 1)/kt]\bar{x}_{n_0}^{-1}\}\{\bar{x}_0 + [1 - \exp(-kt)](\bar{x}_{n_0}/\bar{x}_{ол})(\bar{x}_{ол} - 1)\}; \qquad \text{(V-30)}$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \{k(\bar{x}_0 - 1)(1 - \alpha)[\exp - (kt\bar{x}_{ол})(\bar{x}_{n_0} - x_{ол})(x_{ол} - 1)\bar{x}_{n_0}^{-1}]\} . \qquad \text{(V-31)}$$

Изложенные в настоящем параграфе данные позволяют сделать следующие заключения.

Распад макромолекул, химически нестойкие связи в которых не оказывают взаимного влияния друг на друга, происходит по закону случая. Примером такого распада может служить деструкция полиамидов, полиэфиров, целлюлозы и ее производных в гомогенных условиях. При деструкции в гетерогенных условиях полимеры со складчатой конформацией цепей могут иметь аномально высокую реакционную способность связей в вершинах складок.

Если химически нестойкие связи в макромолекулах способны оказывать взаимное влияние друг на друга (полиоксиметилен), то наблюдается сложный тип распада: концевые связи более активны, чем неконцевые, а образующиеся при распаде высокореак-

ционно-способные группы полуацетальные в случае ПОМ) обусловливают быстрое протекание деполимеризации. Соотношение между скоростями расщепления и деполимеризации зависит от строения полимера (молекулярной массы и природы концевых групп) и внешних условий (температура, среда, концентрация катализатора).

§ 2. Реакции сшивания макромолекул

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

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

— взаимодействие функциональных групп макромолекул различных полимеров;

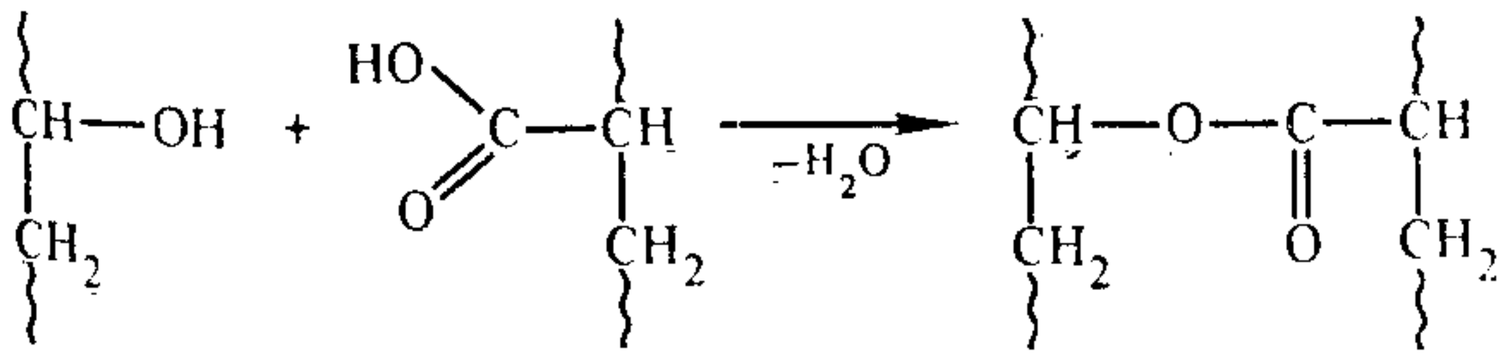
— реакции функциональных групп одного и того же полимера;

— реакция макромолекул с полифункциональным низкомолекулярным соединением (вулканизующим агентом).

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

Другой путь получения сетчатых полимеров — полимеризация полифункциональных мономеров — рассмотрен выше (части III и IV).

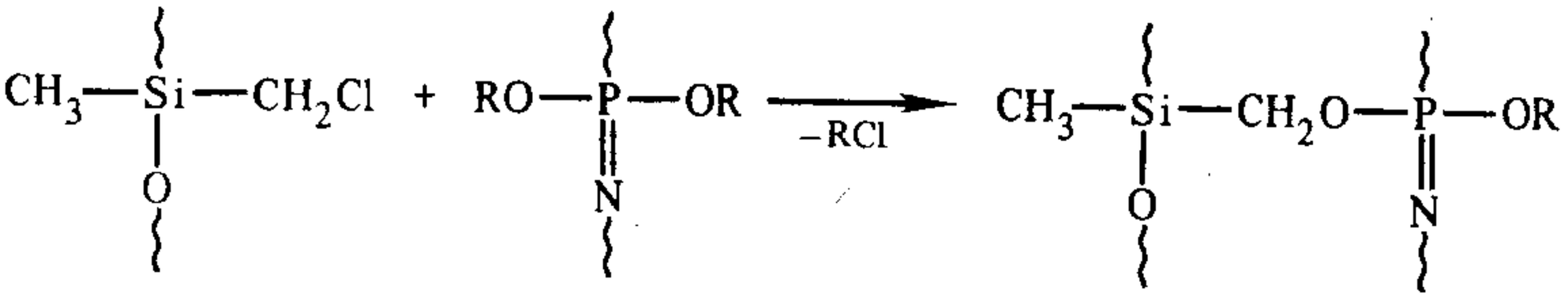
Реакции разных полимеров друг с другом в принципе возможны, если они содержат способные к взаимодействию функциональные группы. Например, при взаимодействии сополимеров винилового спирта с полиакриловой кислотой образуются поперечные сложноэфирные связи:



(V–32)

Аналогично, реакция полисилоксанов, содержащих боковые хлорметильные группы, с полидиалкоксифосфазенами сопровож-

дается выделением алкилхлорида и приводит к формированию сетки из соединенных оксиметиленовыми мостиками силоксановых и фосфазеновых цепей:

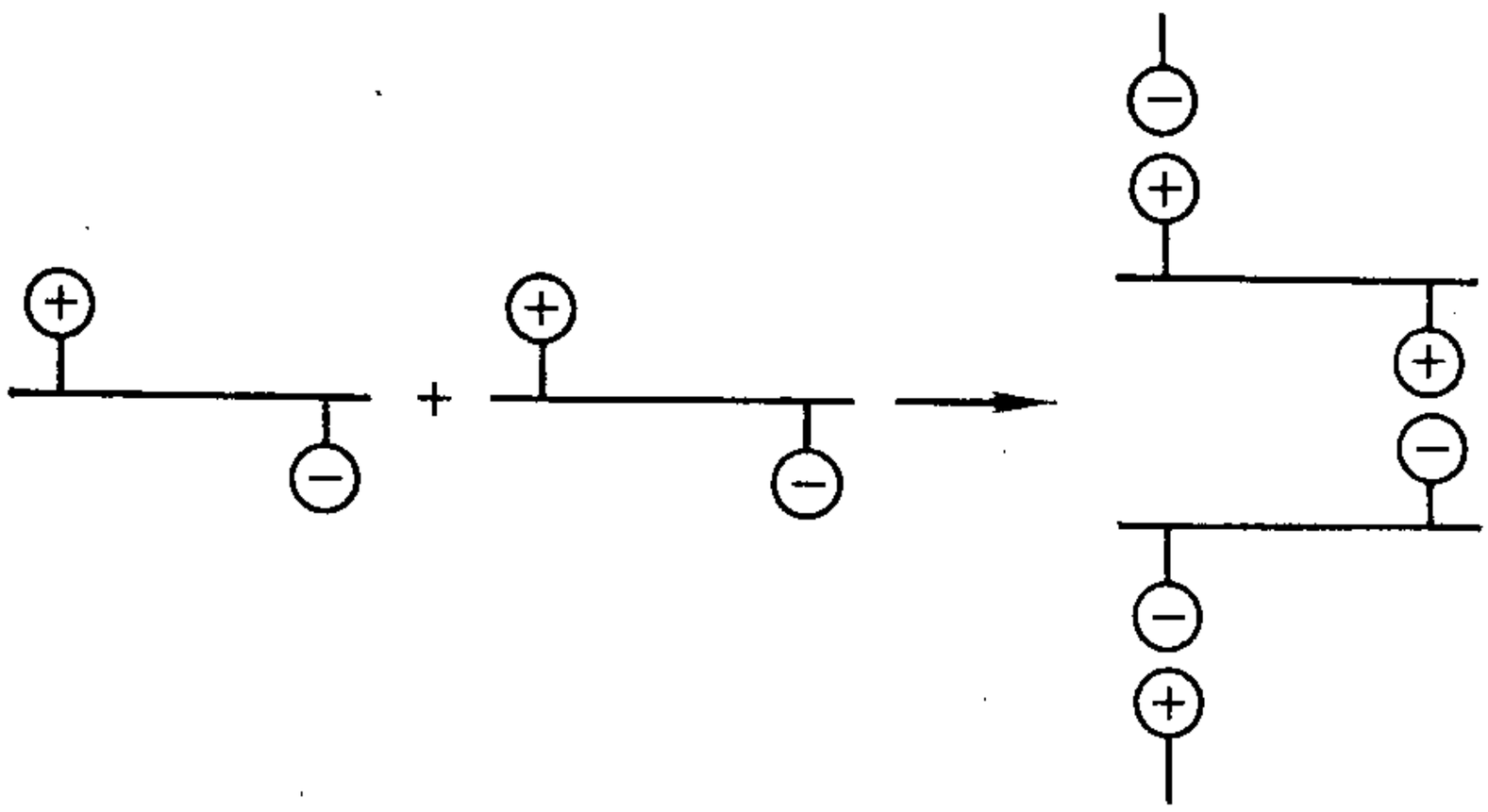


(V–33)

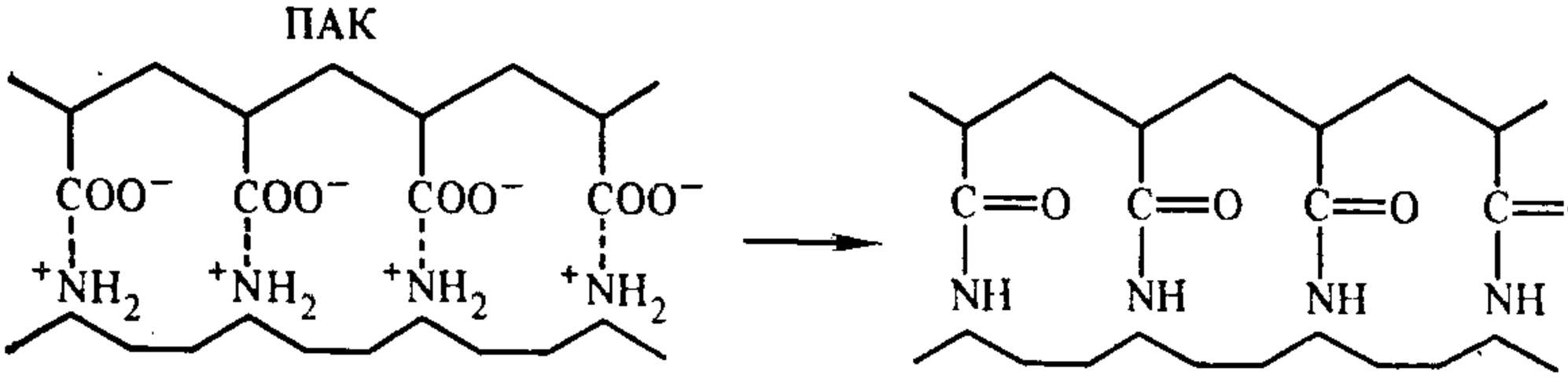
где R — низший алкил (C_{1-4}).

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

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

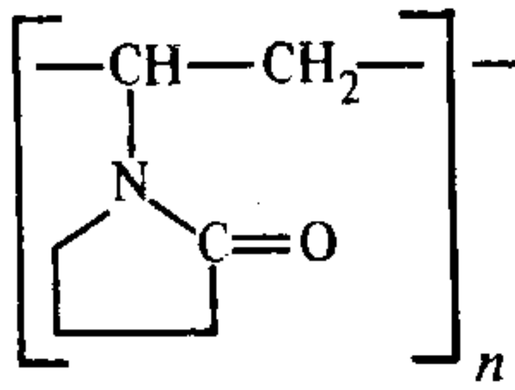


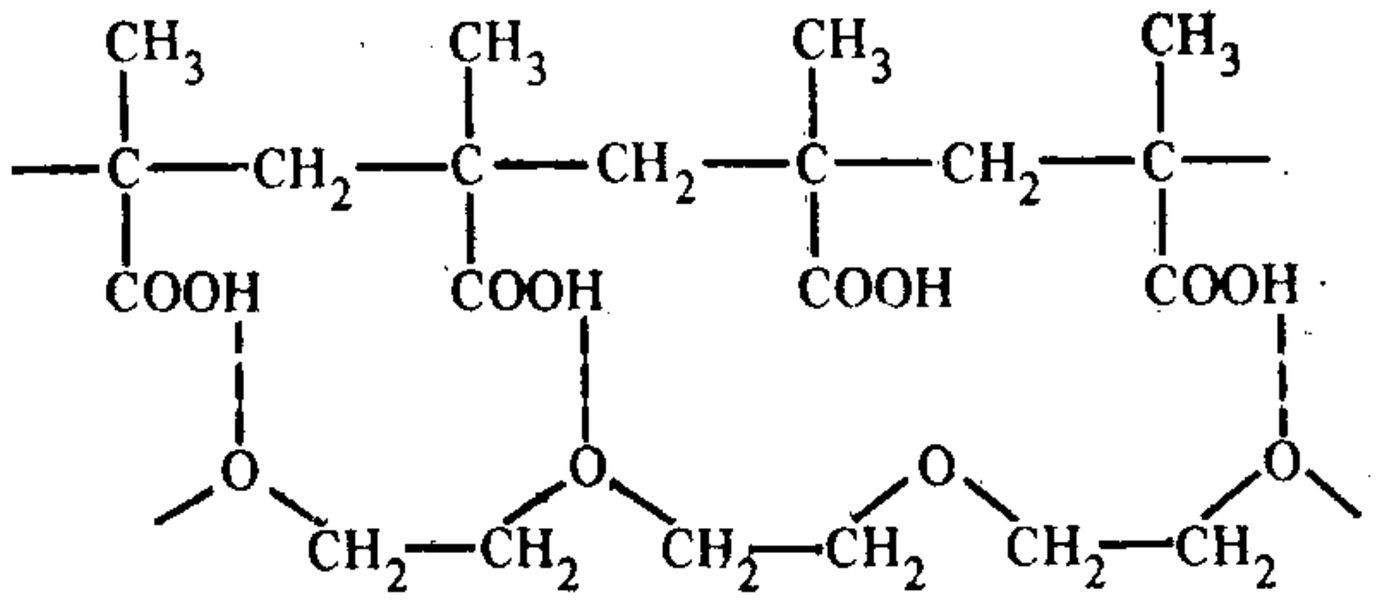
В том случае, если разноименно заряженные частицы располагаются в каждой цепи на одинаковых друг от друга расстояниях, то вместо трехмерных структур преимущественно образуются полиэлектролитные комплексы лестничной структуры, как в случае полиакриловой кислоты (ПАК) и полиэтиленимина (ПЭИ):



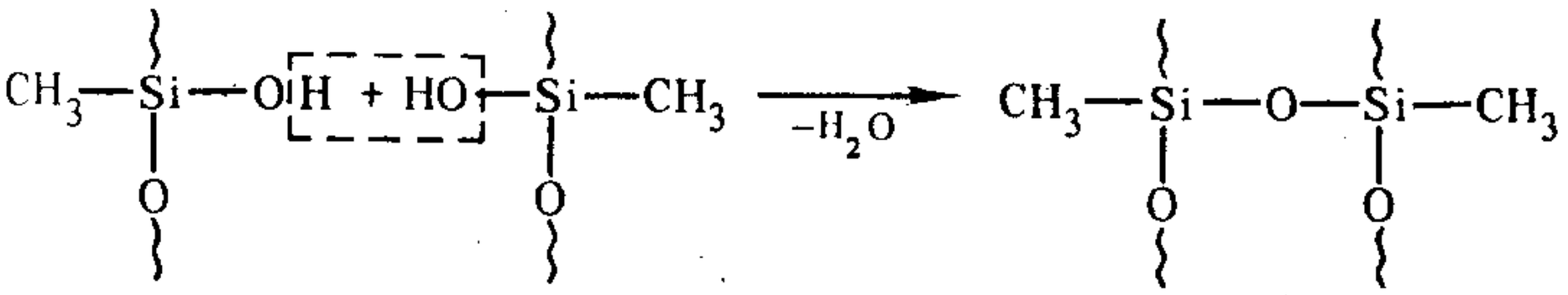
(V–34)

Нагревание указанного комплекса в твердом виде при 240° приводит к образованию лестничного полимера, макромолекулы ко-

торого построены из двух углеродных цепей, регулярно соединенных поперечными амидными связями. Полимерные комплексы аналогичного типа получены также на основе полиакриловой или метакриловой кислот и полиэтиленоксида, поливинилового спирта и поливинилпирролидона  . В этих поликомплексах связывание цепей между собой осуществляется за счет водородных связей:

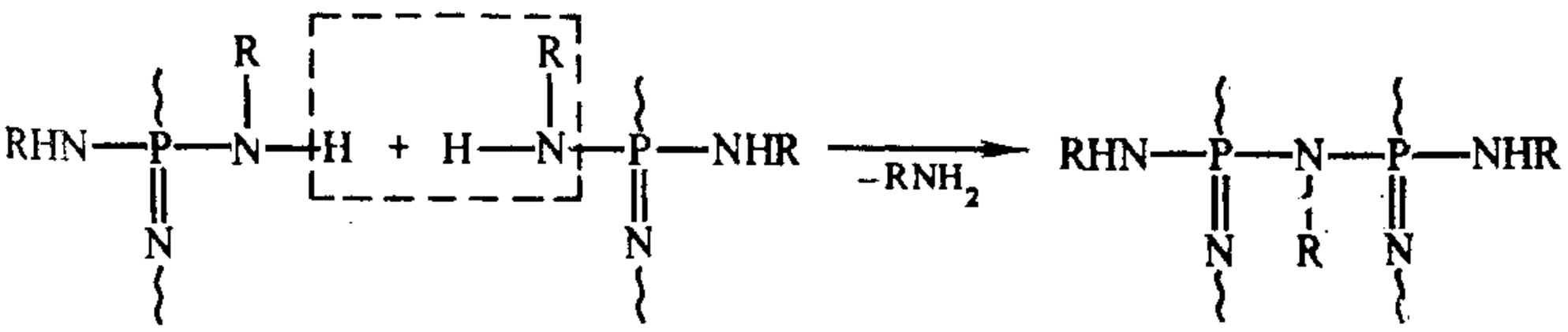


Сшивание за счет реакций функциональных групп одного и того же полимера. Участвующие в образовании поперечных связей функциональные группы могут быть одинаковыми, например гидроксильными в случае полисилоксанов:



(V–35)

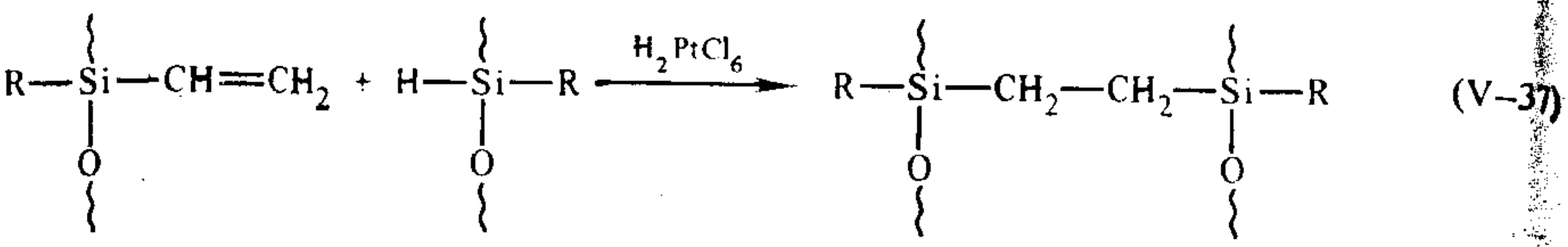
или аминными при вулканизации полифосфазенов по реакции деаминолиза:



(V–36)

Однако несравненно большие возможности открываются для осуществления реакций сшивания за счет взаимодействия различных функциональных групп, присутствующих в макромолекулах полимера или, чаще, сополимера. Так, вулканизация полидиорганосилоксанов, содержащих связанные с атомом кремния винильные радикалы, а также гидридные связи , легко протекает в при-

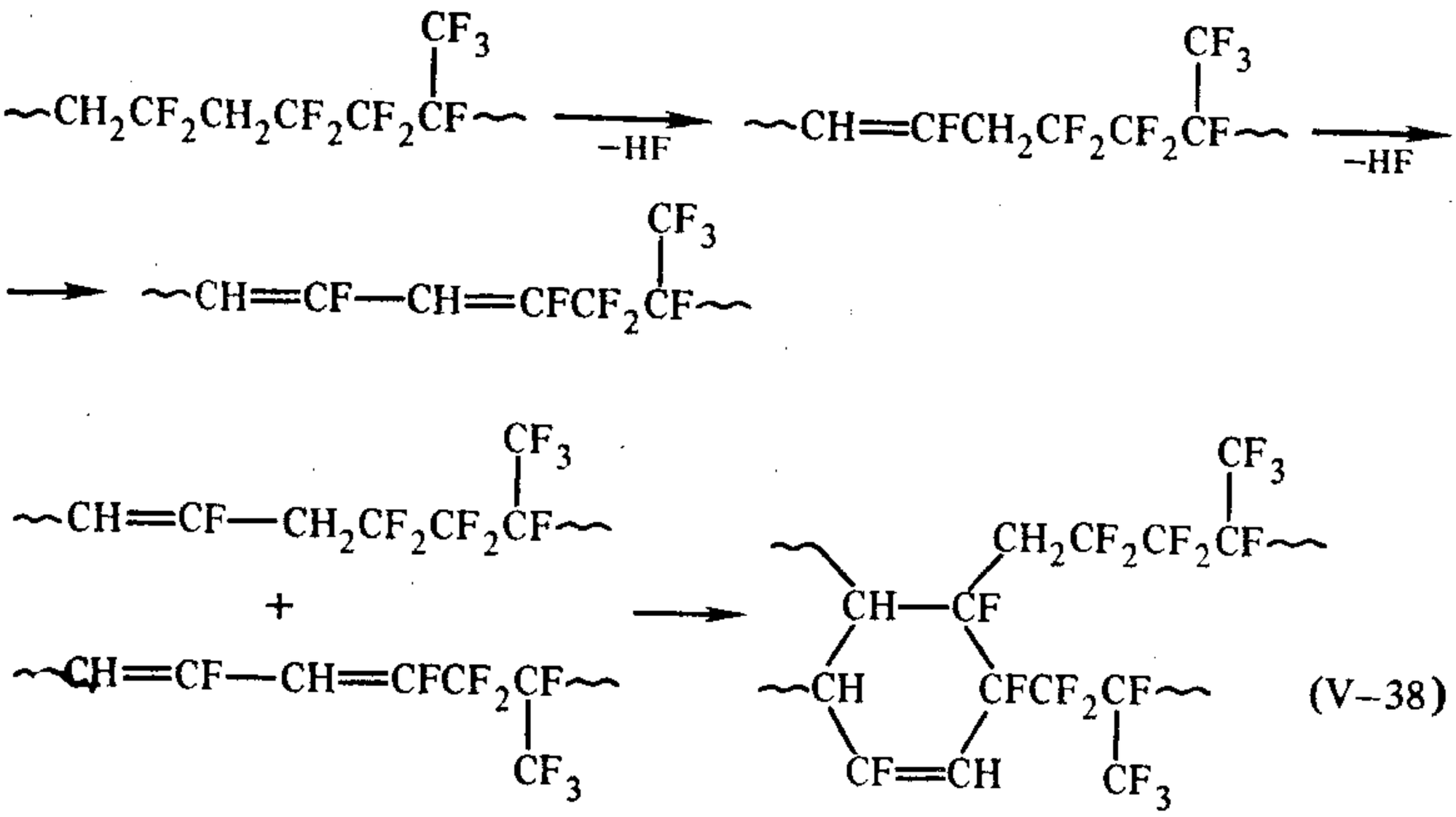
сутствии катализаторов гидридного присоединения с образованием этиленовых поперечных связей между силоксановыми цепями:



(V–37)

Приведенные в настоящем параграфе превращения (V-32), (V-34), а также другие реакции, известные в органической химии, могут быть использованы для сшивания макромолекул при наличии в них соответствующих функциональных групп.

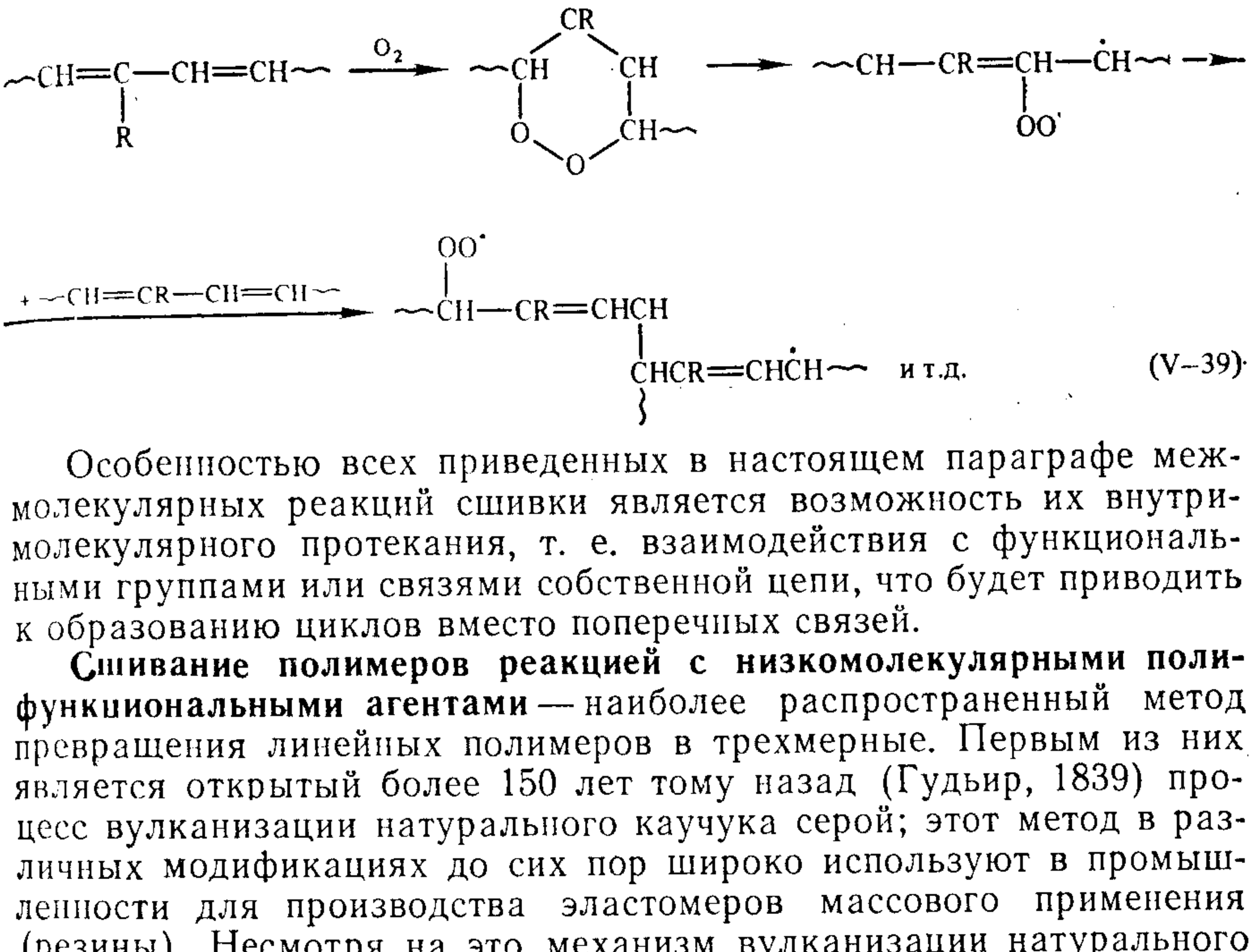
Примером сшивания полимера, не содержащего функциональных групп, но образующего их под внешним воздействием, является вулканизация сополимеров винилиденфторида и гексафторпропилена при нагревании в присутствии окислов некоторых металлов; процесс включает дегидрофторирование с последующей реакцией присоединения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



(V–38)

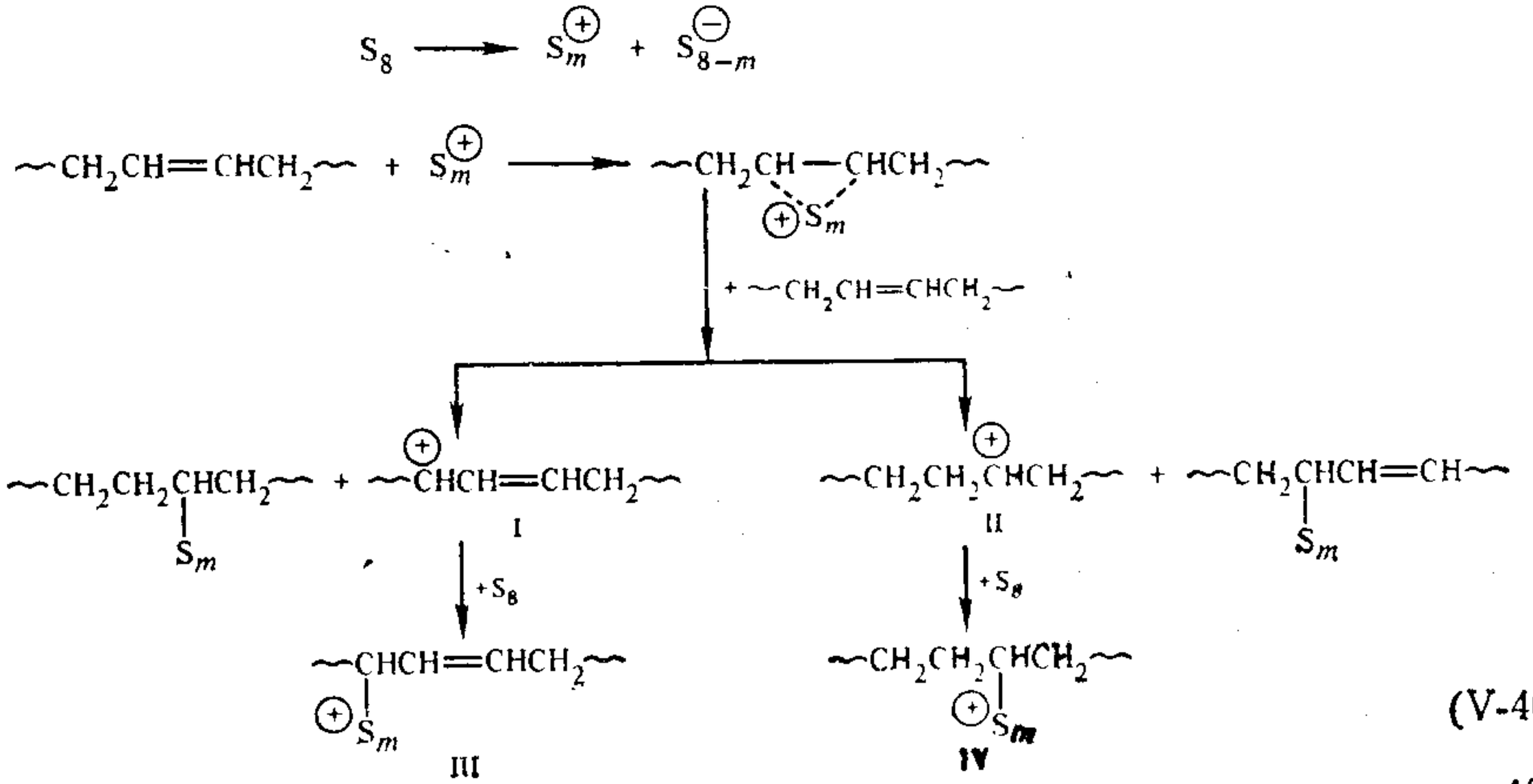
Как видно, в узлах формирующейся сетки оказываются трифторциклогексеновые фрагменты.

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



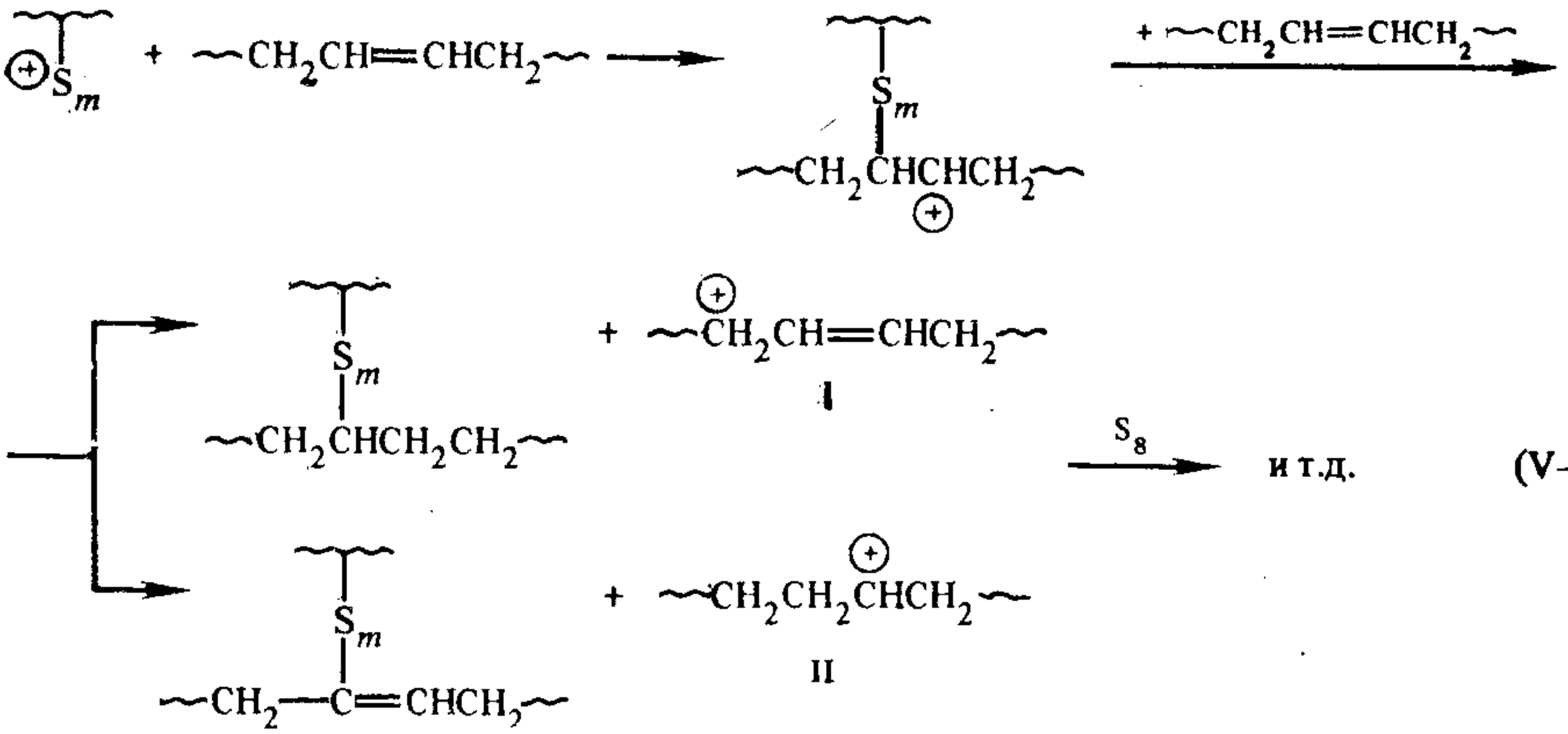
Особенностью всех приведенных в настоящем параграфе межмолекулярных реакций сшивки является возможность их внутримолекулярного протекания, т. е. взаимодействия с функциональными группами или связями собственной цепи, что будет приводить к образованию циклов вместо поперечных связей.

Сшивание полимеров реакцией с низкомолекулярными полифункциональными агентами — наиболее распространенный метод превращения линейных полимеров в трехмерные. Первым из них является открытый более 150 лет тому назад (Гудьир, 1839) процесс вулканизации натурального каучука серой; этот метод в различных модификациях до сих пор широко используют в промышленности для производства эластомеров массового применения (резины). Несмотря на это механизм вулканизации натурального или синтетических каучуков серой до конца еще не выяснен. В связи с отсутствием влияния на этот процесс радикальных ингибиторов, а также отсутствием в системе по данным электронного парамагнитного резонанса свободных радикалов был предложен ионный процесс вулканизации, включающий первоначальное образование при взаимодействии серы и полимера сульфониевого катиона. Этот катион при взаимодействии с полимером образует полимерные катионы I и II, реагирующие с серой с переходом в соответствующие сульфониевые полимерные катионы III и IV:

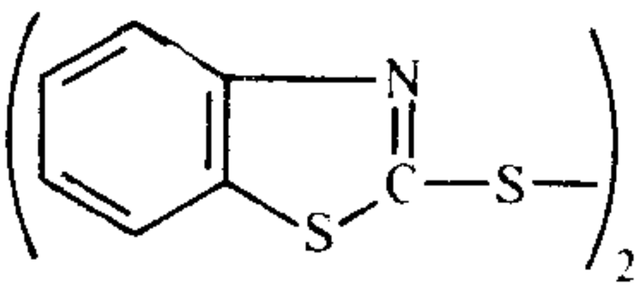
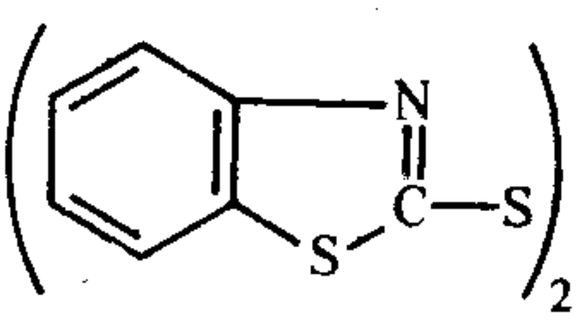


(V-40)

Если изобразить полимерные катионы III и IV в виде $\sim S_m^{\oplus}$ то последующие реакции сшивания можно представить так:



(V–41)

Эффективность вулканизации диеновых каучуков серой существенно повышается в присутствии ускорителей, к числу которых относятся тиурамидсульфиды $R_2NC(=S)-S-S-C(=S)NR_2$, дитиокарбамиты металлов (чаще цинка) $(R_2NCS)_2Zn$, бензтиазолдисульфид  и его соли с металлами 

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

$$RSSR + S_3 \rightarrow RSS_8SR \xrightarrow{PH} PS_xSR + RS_{8-x}H \rightarrow PS_x^{\cdot} + {}^{\cdot}SR \quad \ldots$$

$$PH + RS^{\cdot} \rightarrow RSH + P^{\cdot}$$

$$PS_x + P^{\cdot} \rightarrow PS_xP$$

полисульфидная сшивка

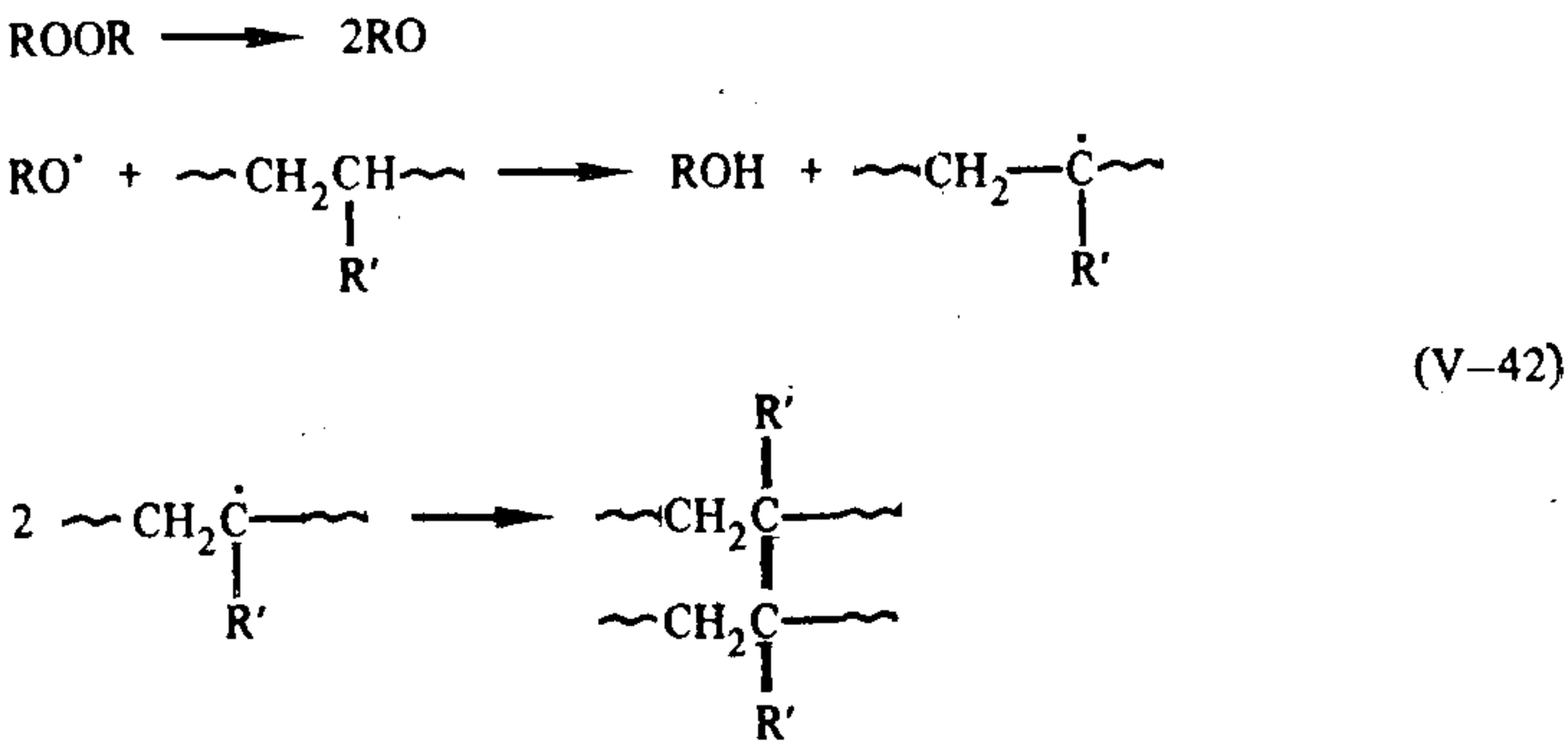
$$RSH + S_8 \rightarrow RS_yH \rightarrow RS_{y-x}^{\cdot} + HS_x^{\cdot}$$

$$P\cdot + HS_x^{\cdot} \rightarrow PS_xH \xrightarrow{+PH} PS_{x-1}^{\cdot} + P\cdot + H_2S$$

$$PS_{x-1}^{\cdot} + P\cdot \rightarrow \underset{\text{полисульфидная сшивка}}{PS_{x-1}P}$$

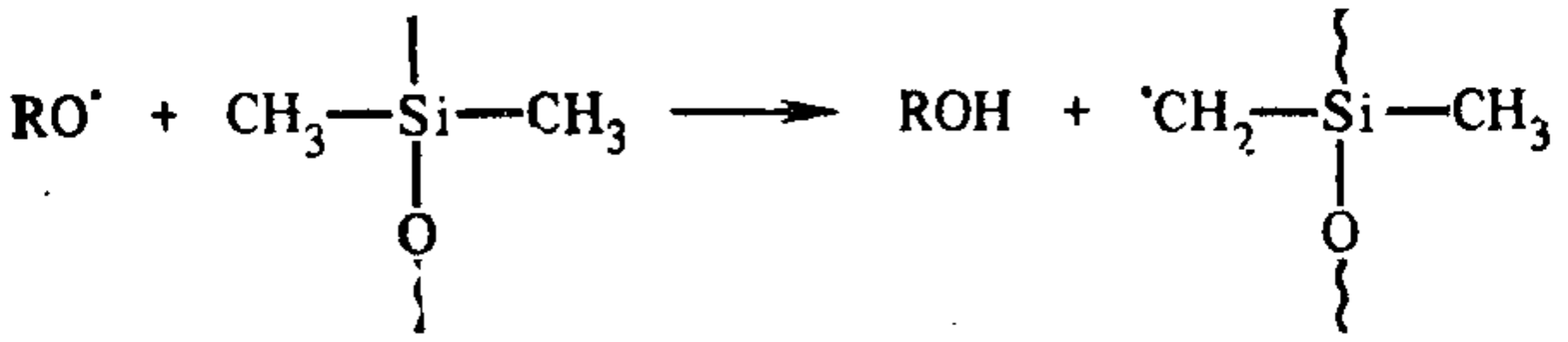
Дополнительное повышение скорости вулканизации и ее эффективности достигают использованием активаторов — окислов металлов и высших жирных кислот (стеариновая).

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

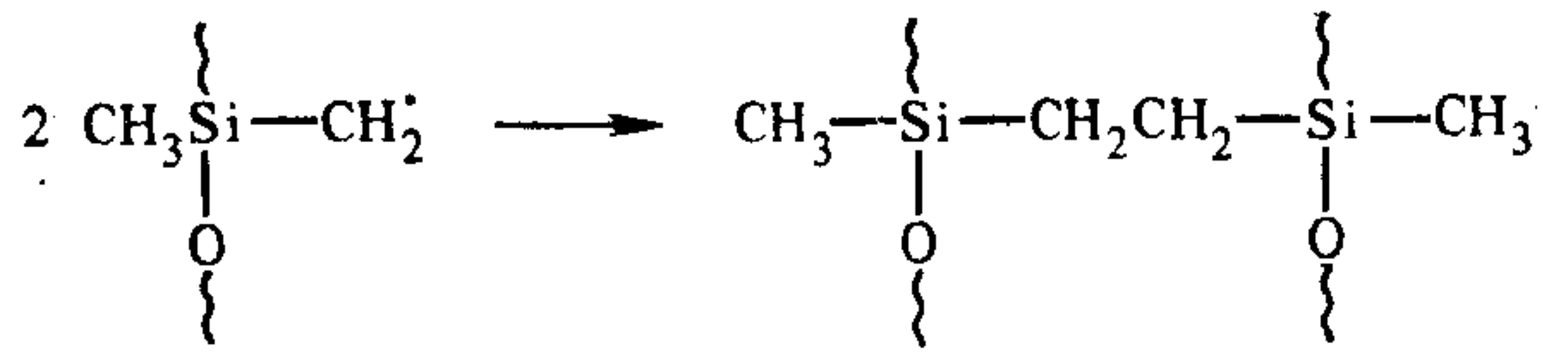


(V–42)

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



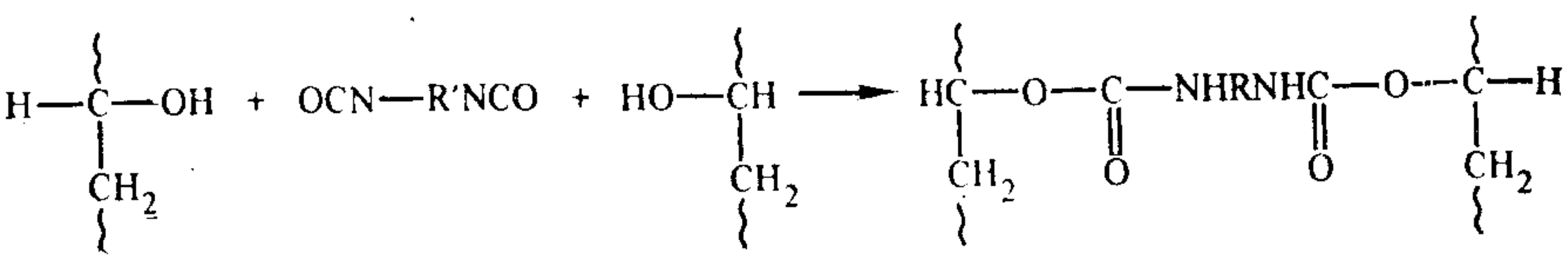
(V–43)



В приведенных выше случаях эффективность вулканизации невысока вследствие побочных реакций первичных и полимерных радикалов (радикальный разрыв цепей, рекомбинация полимерных радикалов с радикалами инициатора, отщепление водорода от макромолекул и др.). Существенно повысить эффективность перекисной вулканизации удается, если ввести в исходные макромолекулы

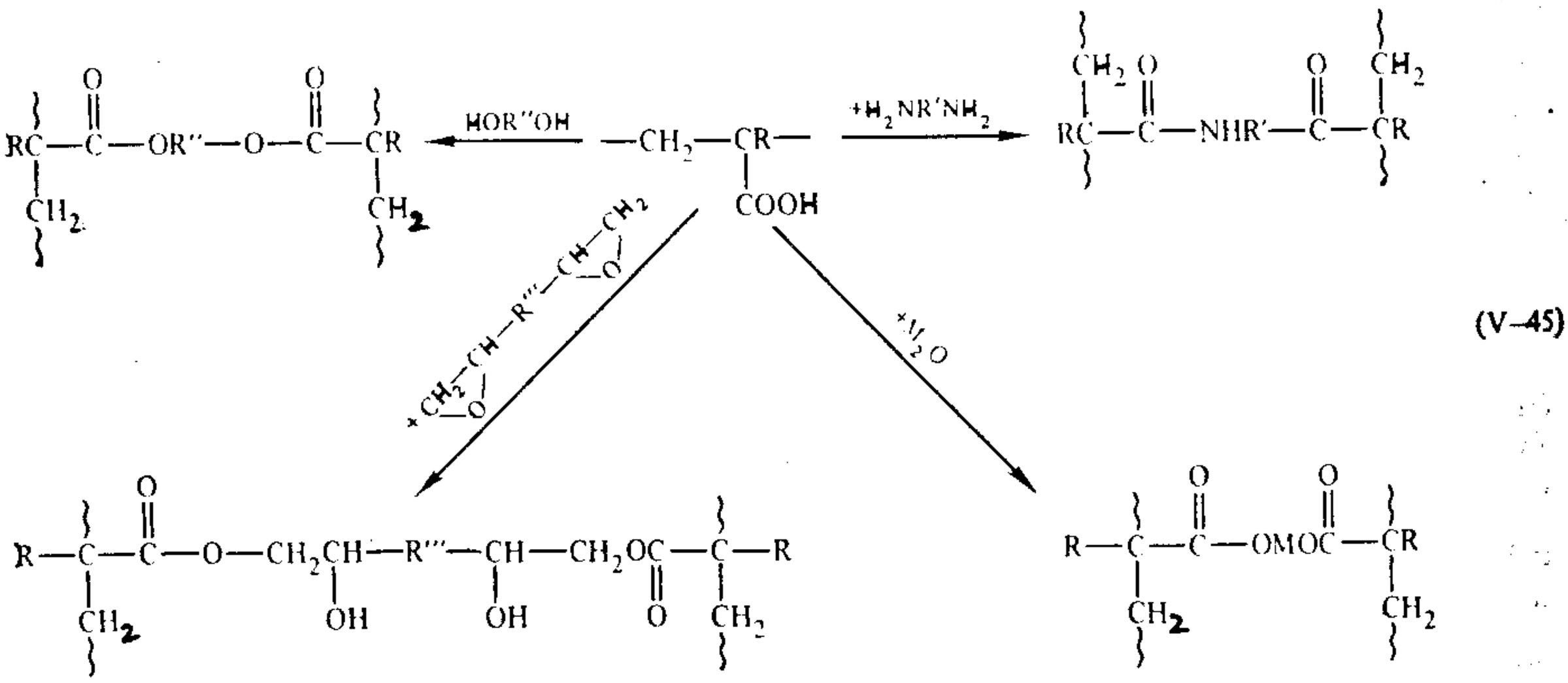
небольшое число двойных связей — например, винильные группы в полидиметилсилоксановый каучук или звенья гексадиена-1,4 в сополимеры этилена и пропилена.

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



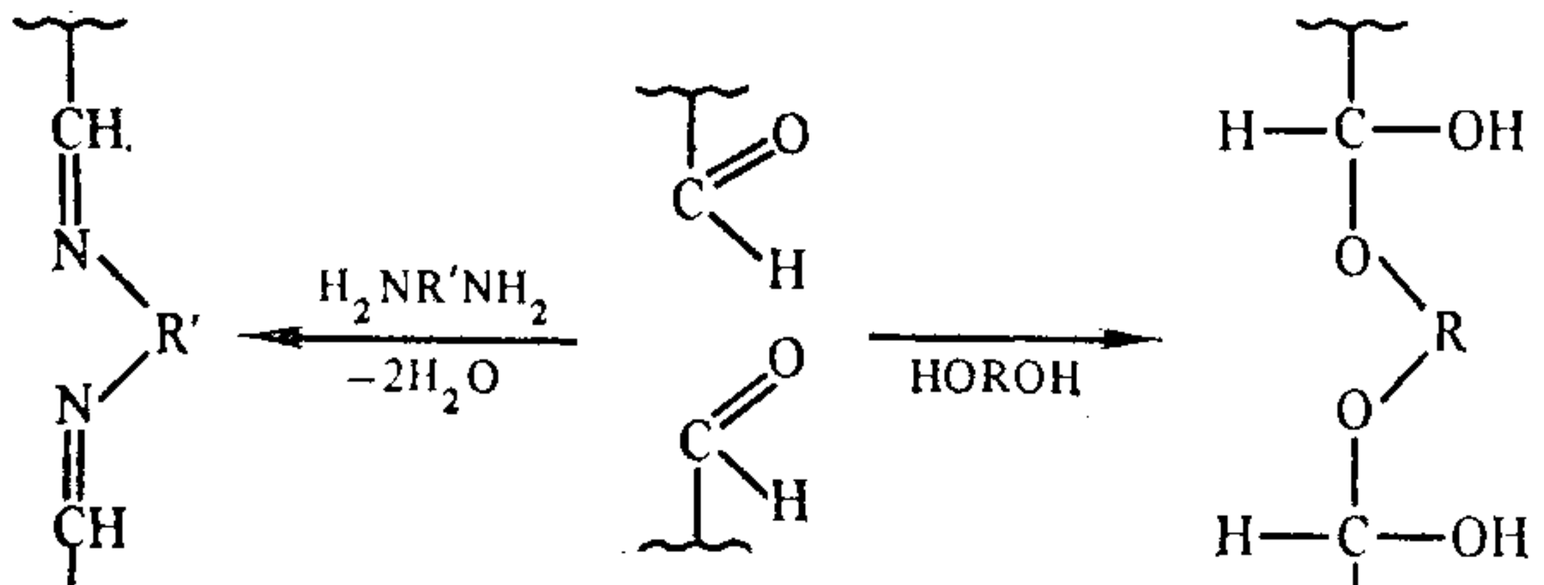
(V–44)

Аналогично полимеры с карбоксильными группами в боковых радикалах подвергаются сшивке при реакциях с диаминами (образование поперечных амидных связей), с гликолями или диоксиранами (сложноэфирные поперечные связи), с оксидами металлов (солевые сшивки):



(V–45)

Полимеры и сополимеры с альдегидными группами в боковых цепях сшивают обработкой гликолями (ацетальные поперечные связи) или диаминами (азометиновые сшивки):



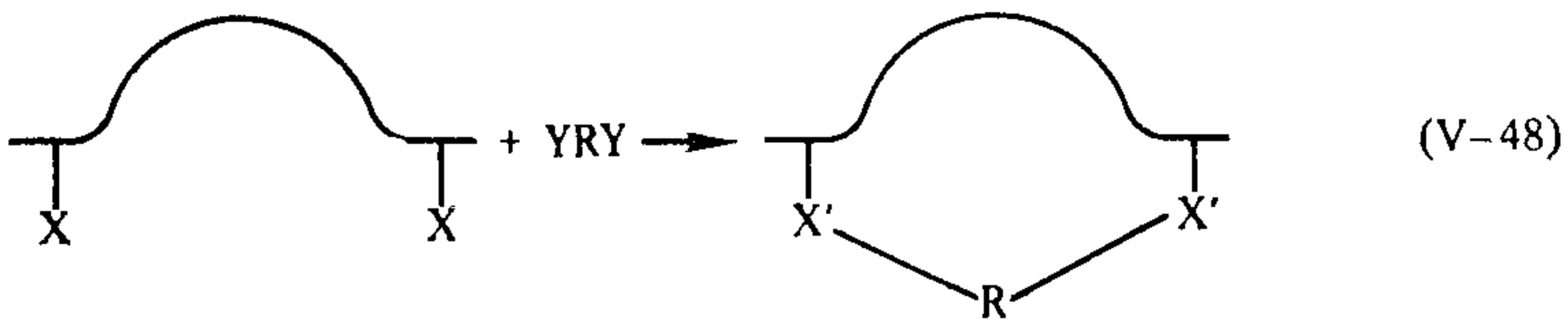
(V–46)

Реакции полимеров с сульфохлоридными группами (например, сульфохлорированного полиэтилена) с диаминами приводит к формированию сульфамидных поперечных связей между макромолекулами полимера:

$$\}\!\!-SO_2Cl + H_2NRNH_2 + ClSO_2-\{ \xrightarrow{-HCl} \}\!\!-SO_2NHRNHSO_2-\{ \qquad (V-47)$$

Число реакций, используемых для сшивания полимеров с функциональными группами, чрезвычайно широко и охватывает практически большинство основных реакций органической химии.

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

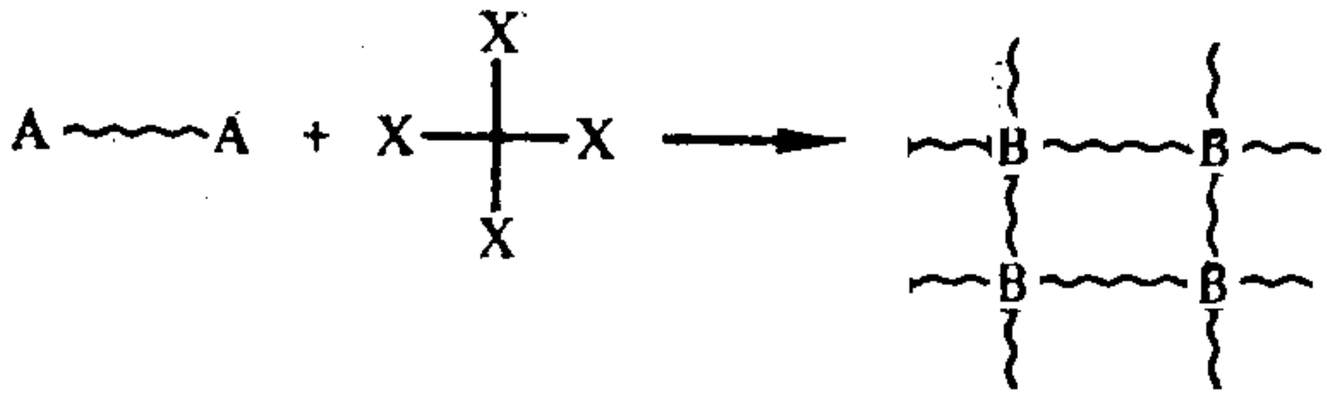


(V–48)

Примером такого процесса является реакция образования поливинилбутираля при взаимодействии поливинилового спирта (ПВС) с масляным альдегидом (см. с. 379): в водном растворе ПВС с концентрацией полимера ниже 10% преобладают процессы циклообразования; при концентрации ПВС в растворе выше 10% возрастает доля межмолекулярных реакций сшивания, которые становятся преобладающими в высококонцентрированных растворах.

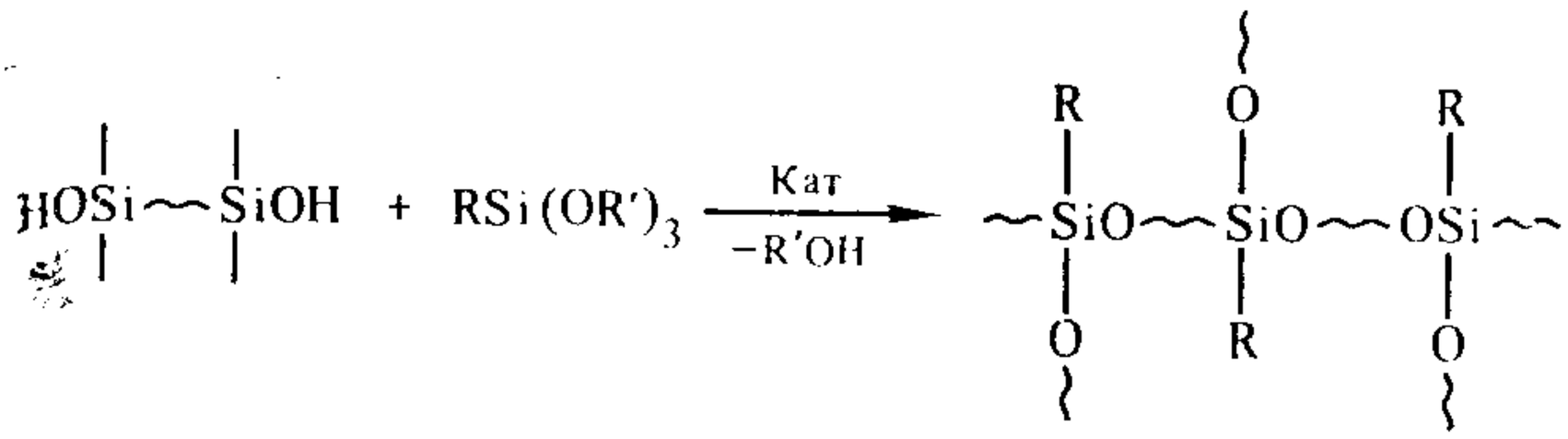
При совместимости исходного полимера и сшивающего агента и равномерном распределении последнего в объеме полимера, параметры образующейся сетки, в частности средняя величина отрезка между узлами сетки M_c, являются статистическими; обычно M_c понижается с увеличением относительного количества сшивающего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

Однако такая возможность может быть реализована в случае сшивания цепей по концевым функциональным группам при их взаимодействии со сшивающими агентами с функциональностью $\geqslant 3$:



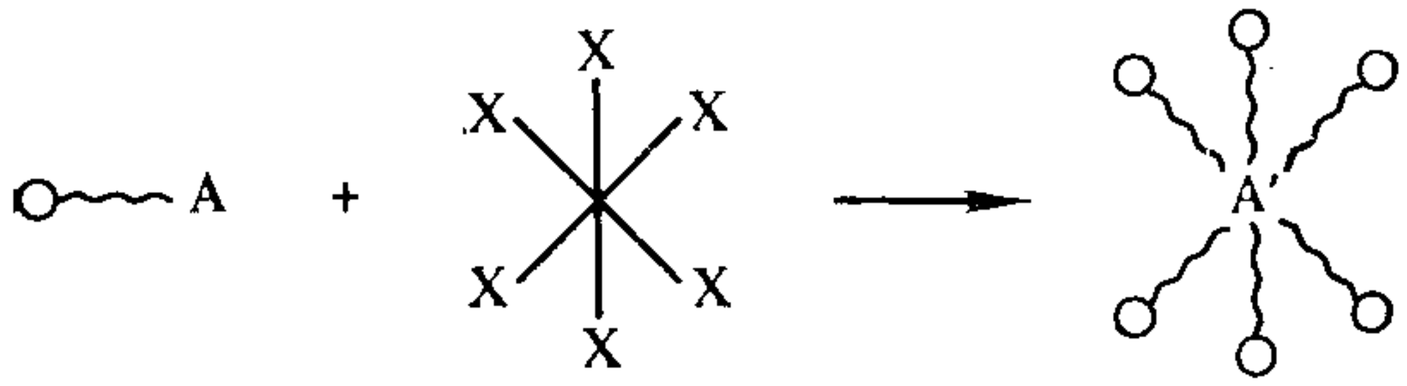
(V–49)

где B — узел сетки, образованный взаимодействием четырех функциональных групп сшивающего агента с четырьмя цепями олигомера с концевыми группами A. Примером такого типа реакций получения трехмерных сетчатых полимеров является вулканизация полидиметилсилоксанов с концевыми —SiOH-группами с помощью полифункциональных кремнийорганических соединений:



(V–50)

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



Значения M_c сеток, формирующихся по реакции типа (V-49), целиком зависят от молекулярно-массового распределения телехелевого (имеющего две концевые группы) олигомера. При близком значении длин всех молекул исходного олигомера (узком ММР) образуются сетки с примерно одинаковыми расстояниями между узлами, т. е. системы, близкие к идеальным или модельным сеткам.

§ 3. Превращения полимеров при нагревании, окислении и действии излучений

Под влиянием внешних энергетических факторов — нагревания, окисления, электромагнитных излучений и радиации, механических воздействий — происходит разрушение наиболее слабых (химически активных) связей в основных или боковых цепях макромоле-

кул. Распад слабых связей вызывает последующие превращения, приводящие или к деструкции цепей, или к их сшиванию; возможно и одновременное протекание этих процессов.

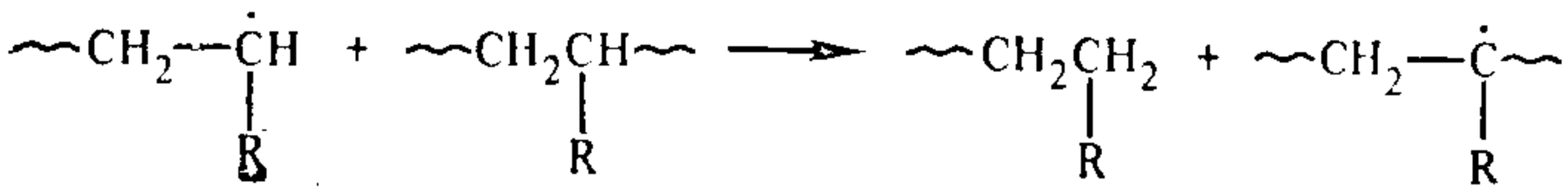
Характер первичных разрывов — гомолитический (с образованием радикалов) или гетеролитический (с образованием ионов) — зависит от химического строения макромолекул, природы и условий внешнего воздействия (его длительности и интенсивности). С этими же факторами связано и направление последующих превращений макромолекул.

Таблица V-1. Превращения некоторых полимеров в инертной среде

Полимер	Основное направление превращения при воздействии:	
	нагревания	радиационного облучения
Полиэтилен	Деструкция с разрывом цепей	Сшивание
Полипропилен	То же	»
Полистирол	Частичная деполимеризация	»
Полиметилметакрилат	Деполимеризация	Деструкция с разрывом цепей
Полиизобутилен	Частичная деполимеризация, деструкция	То же
Полиизопрен	Деполимеризация	Сшивание
Полиакрилонитрил	Деструкция с разрывом цепей	»
Поливинилхлорид	Сшивание, деструкция	Деструкция
Полиамиды	Деструкция с разрывом цепей	Сшивание
Целлюлоза	Деструкция	Деструкция с разрывом цепей
Полидиметилсилоксан	Деполимеризация, деструкция	Сшивание
Полидиорганоксифосфазены	То же	»

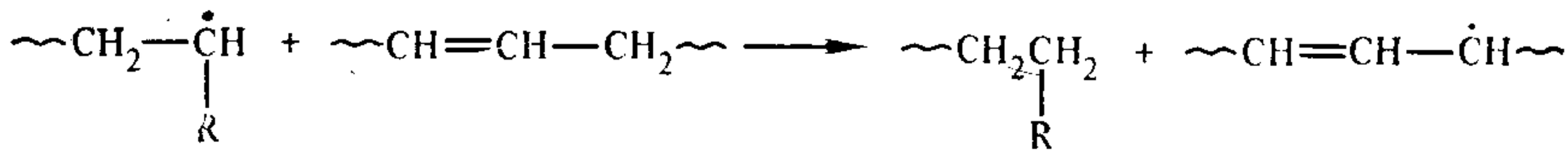
Термическое воздействие может вызвать деполимеризацию макромолекул, их распад на более короткие цепные молекулы, превращения цепей с выделением низкомолекулярных продуктов или сшивание (табл. V-1).

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

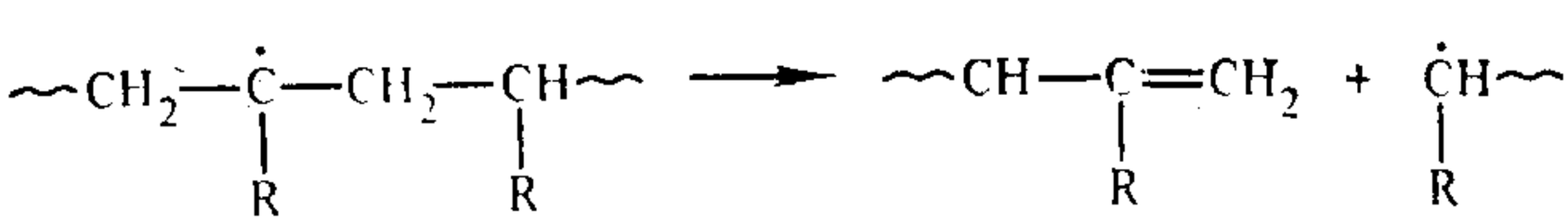


(V-51)

VI

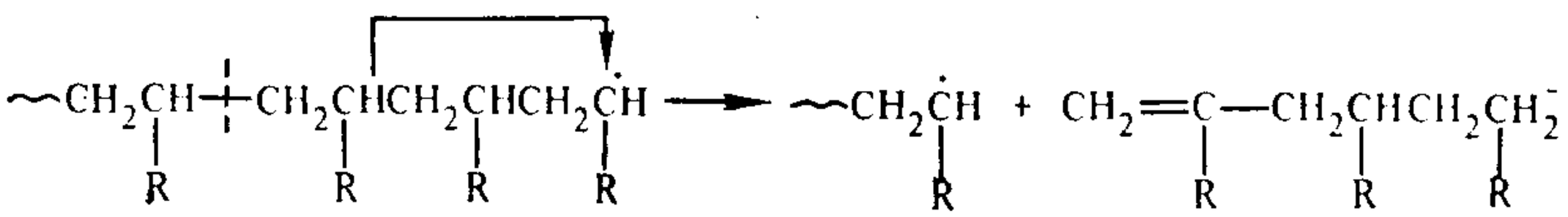


Рекомбинация V и VI приводит к разветвлению; рекомбинация двух радикалов VI — к сшивке; деструкция возможна как в результате разрыва цепи:



(V-52)

так и за счет ее внутримолекулярної передачи:



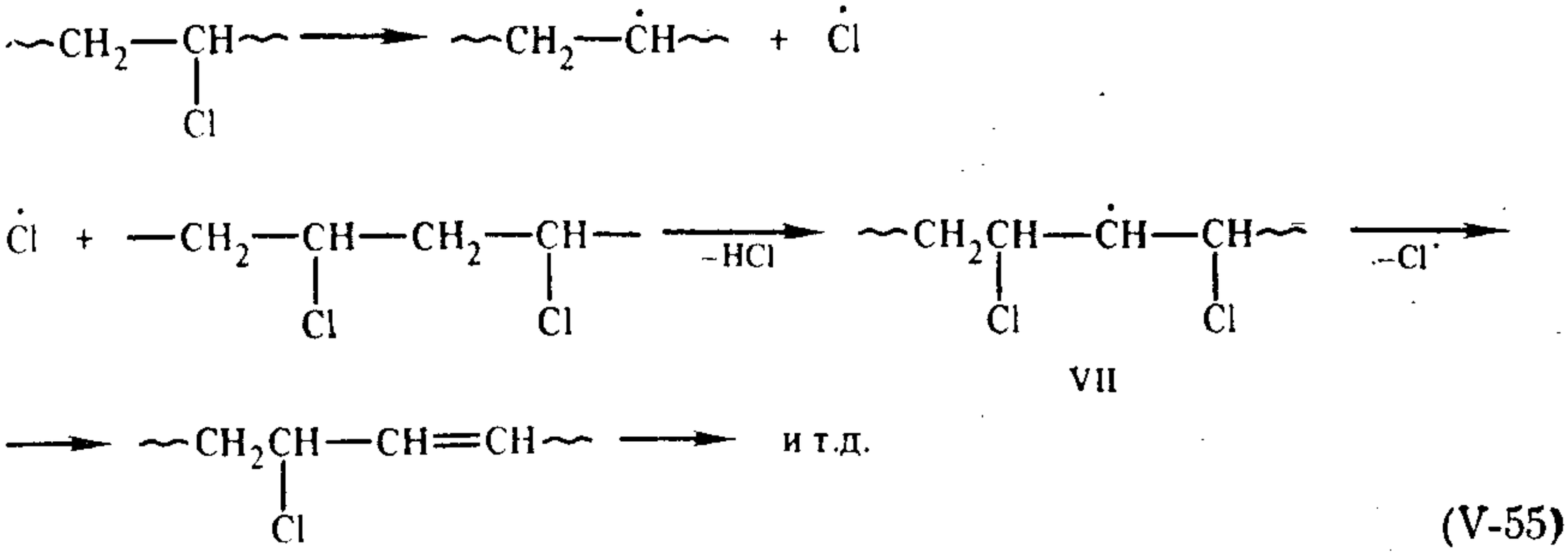
(V-53)

Реакции (V-52) и (V-53), по сути, идентичны; они различаются только расстоянием, на которое перемещается неспаренный электрон, хотя в первом случае цепь рвется на два фрагмента, во-втором — отщепляет низкомолекулярный осколок, часто мономер (например, в случае полиметилметакрилата, полиизопрена).

Определение числа разрывов цепи основано на следующих рассуждениях. Пусть в 1 кг полимера содержится N_0 макромолекул со среднечисловой молекулярной массой M_{n_0}, т. е. средней массой отдельной молекулы M_{n_0}/N_A (N_A — постоянная Авогадро); следовательно, $N_0 = 1000N_A/M_{n_0}$. Каждый разрыв увеличивает число N_0 на единицу, а если в момент времени t в 1 кг полимера произошло S разрывов, то число молекул стало N_t и $S = N_t - N_0$. Так как $N_t = 1000N_A/M_{nt}$, то

$$S = 6{,}02 \cdot 10^{26} \left(\frac{1}{M_{n_t}} - \frac{1}{M_{n_0}} \right). \qquad \text{(V-54)}$$

Естественно, что при термическом воздействии на полимеры возможно протекание и деструктивных полимераналогичных превращений [см. реакции (V-4б) и (V-4а)], приводящих к образованию низкомолекулярных продуктов и изменению строения основной цепи. Часто такие реакции являются радикальными, например дегидрохлорирование поливинилхлорида:

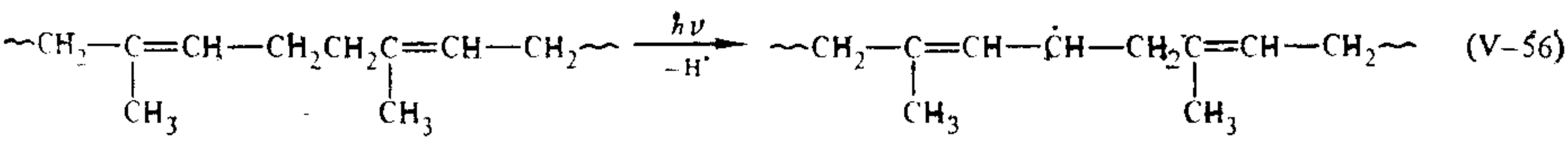


(V-55)

Одновременно макрорадикал VII может разрываться на два фрагмента по типу реакции (V-52), а также при рекомбинации с аналогичным радикалом или при взаимодействии с двойной связью другой макромолекулы участвовать в сшивании.

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

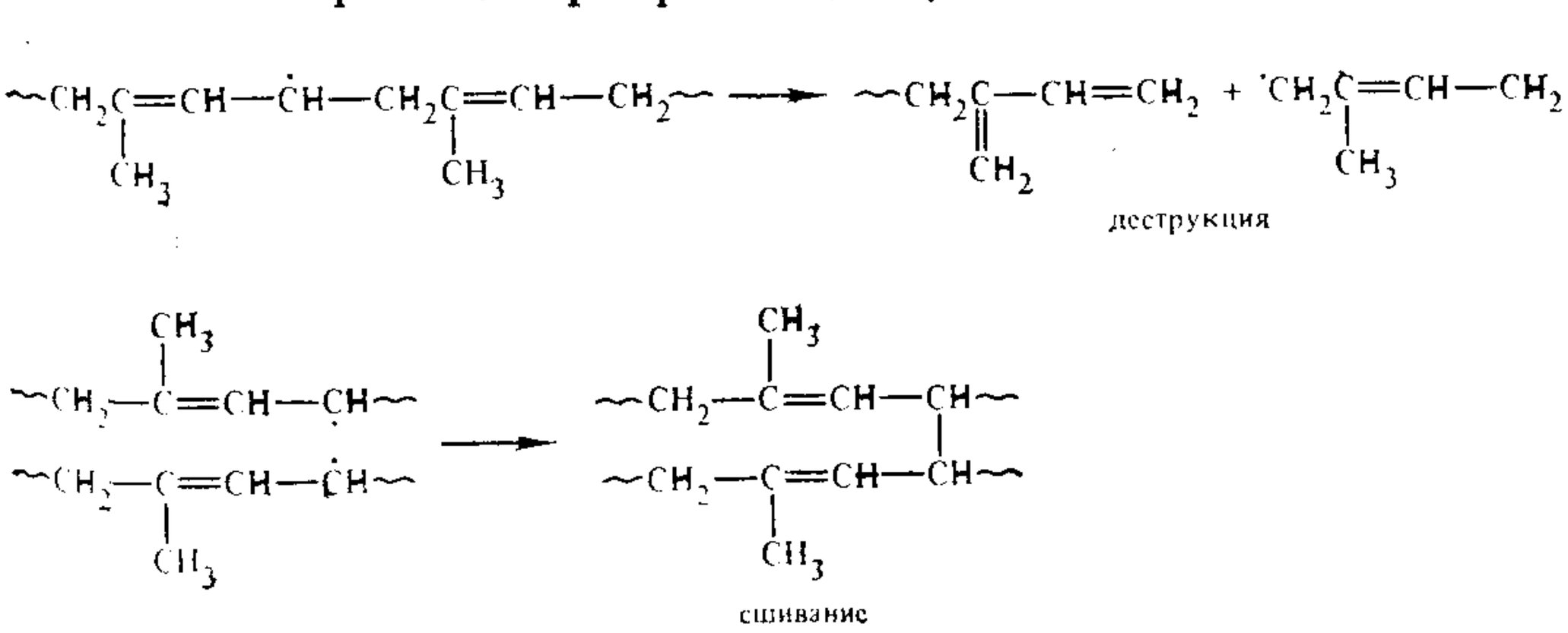
Так, ультрафиолетовое облучение полиизопренового каучука в растворе сопровождается выделением летучих продуктов, состоящих в основном из водорода, при этом в разбавленных растворах наблюдается монотонное уменьшение вязкости вследствие падения молекулярной массы (деструкция цепей), а в концентрированных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



(V-56)

VIII

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



деструкция

(V-57)

сшивание

С увеличением интенсивности УФ-света скорость и глубина фотохимических превращений возрастают. Фотохимические превращения в той или иной степени протекают практически во всех полимерах, изделия из которых эксплуатируются в естественных условиях.

Более глубокие превращения протекают в полимерах под воздействием ионизирующих излучений, причем в большинстве случаев преобладают процессы сшивания (см. табл. V-1), хотя параллельно могут протекать и реакции деструкции, увеличения ненасыщенности и др. При радиолизе возможны как радикальные реакции по схеме (P — макромолекула полимера):

$$PH \xrightarrow{\gamma\text{-лучи}} P^{\bullet} + H^{\bullet}$$

$$P^{\bullet} + PH \xrightarrow[\text{сшивка}]{} P - P + H^{\bullet} \qquad \text{(V-58)}$$

$$H^{\bullet} + H^{\bullet} \rightarrow H_2$$

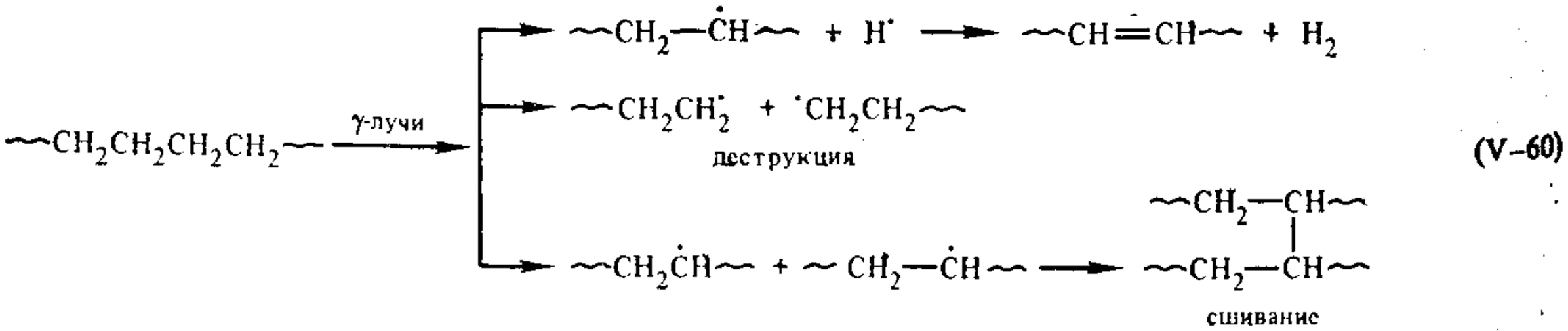
так и ионизационные превращения:

$$PH \xrightarrow{\gamma\text{-лучи}} PH^{+} + e$$

$$PH^{+} + PH \rightarrow P - P + H_2^{+} \qquad \text{(V-59)}$$

$$H_2^{+} + e \rightarrow H_2$$

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



(V-60)

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

$$p = p_0 r, \qquad \text{(V-61)}$$

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

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

$$G_{\text{разр}} = \frac{0{,}96 \cdot 10^6 p_0}{M_0}, \qquad \text{(V-62)}$$

где M_0 — молекулярная масса СПЗ.

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

$$M_c = M_0/q. \qquad \text{(V-63)}$$

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

$$q = q_0 r, \qquad \text{(V-64)}$$

где q_0 — постоянная, представляющая собой долю сшитых мономерных звеньев, приходящихся на единицу дозы облучения. Величину q_0 обычно находят через радиационно-химический выход процесса сшивания $G_{\text{сш.зв}}$, выражаемый числом звеньев, сшитых при поглощении энергии 100 эВ. Если доза облучения дана в мегарадах, то

$$G_{\text{сш.зв}} = \frac{0{,}96 \cdot 10^6 q_0}{M_0}. \qquad \text{(V-65)}$$

Поскольку каждая поперечная связь охватывает два сшиваемых звена, то радиационно-химический выход $G_{\text{попер.св}}$ процесса образования поперечных связей составляет лишь половину вычисляемого по уравнению (V-65) значения:

$$G_{\text{попер.св}} = \frac{0{,}48 \cdot 10^6 q_0}{M_0}. \qquad \text{(V-66)}$$

Отсюда

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

где доза облучения выражена в мегарадах.

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

На практике вместо параметра q удобнее пользоваться числом сшитых звеньев, приходящихся на среднечисленную макромолекулу (γ — индекс сшивания) или числом звеньев, приходящихся на

средневесовую макромолекулу (δ — коэффициент сшивания). По определению,

$$\gamma = q\bar{n}_n, \quad \delta = q\bar{n}_w \text{ и } \frac{\delta}{\gamma} = \frac{\bar{n}_w}{\bar{n}_n} = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}, \tag{V-67}$$

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

Если q пропорционально дозе облучения r, то

$$\gamma = q_0\bar{n}_n r \text{ и } \delta = q_0 n_w r. \tag{V-68}$$

Как только в облучаемом образце начнется образование трехмерной сетки, он становится частично нерастворимым, т. е. в нем появляется гель-фракция. Для потери растворимости системе линейных макромолекул достаточно образовать по 1 поперечной связи; поэтому гель-точка (момент появления в системе трехмерного полимера) при использовании коэффициента сшивания δ определяется уравнением

$$\delta = q\bar{n}_w = 1 \tag{V-69}$$

Если в выражение (V-69) подставить значение дозы облучения, при которой в полимере появляется гель $q = q_0 r_{\text{гель}}$, оно может быть записано:

$$q_0\bar{n}_w r_{\text{гель}} = 1; \; r_{\text{гель}} = \frac{1}{q_0 n_w}. \tag{V-70}$$

или (так как $\bar{n}_w = \bar{M}_w/M_0$)

$$r_{\text{гель}}\bar{M}_w = M_0/q_0. \tag{V-71}$$

Выразив q_0 через радиационно-химический выход процесса сшивания G [уравнение (V-66)], получим

$$r_{\text{гель}}\bar{M}_w = \frac{0{,}48 \cdot 10^6}{G}, \tag{V-72}$$

где $r_{\text{гель}}$ выражено в мегарадах; G — число поперечных связей, образованных при поглощении полимером энергии 100 эВ.

Уравнение (V-72) позволяет при известных M_w и $r_{\text{гель}}$ определить радиационно-химический выход сшивания данного полимера G; если же это значение известно, экспериментальное определение $r_{\text{гель}}$ позволяет рассчитать M_w.

При $\delta > 1$ сшивающийся полимер может быть разделен на две фракции — нерастворимый гель и растворимую фракцию-золь. Установлено, что доля золь-фракции S для наиболее вероятного ММР ($M_w/M_n = 2$) связана с коэффициентом сшивания или индексом сшивания соотношением

$$S + \sqrt{S} = \frac{2}{\delta} = \frac{1}{\nu}. \tag{V-73}$$

Это уравнение справедливо не только для радиационно-сшитых систем, но и для трехмерных полимеров, получаемых другими методами (трехмерная полимеризация, вулканизация).

Окислительные превращения полимеров. В реальных условиях большинство изделий из полимеров эксплуатируется в среде воздуха при обычных или повышенных температурах и, естественно, подвергается окислению, которое может дополнительно инициироваться световым или ионизирующим излучением, содержащимися в полимерных композициях компонентами и примесями (окислы и соли металлов), а также механическими воздействиями.

При не слишком высоких температурах (до 250°) окисление полимеров носит радикальный характер и происходит, в первую очередь, по алифатическим радикалам и фрагментам макромолекул. Поэтому процесс окисления может быть представлен схемой, близкой к схеме хорошо изученного жидкофазного окисления углеводородов.

Зарождение цепи. Первичные радикалы образуются в результате следующих реакций макромолекул с кислородом:

$$RH + O_2 \xrightarrow{k_0} f R^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \qquad (V\text{-}74)$$

$$RH + O_2 + HR \xrightarrow{k_0} 2R^{\bullet} + H_2O_2 \qquad (V\text{-}75)$$

где RH — макромолекулы, содержащие связи C—H с повышенной активностью (третичные атомы C, метиленовые группы); f — эффективность инициирования окисления — доля радикалов $R^{\bullet}$, участвующих в последующих реакциях с кислородом.

Продолжение цепи включает две основные реакции:

$$R^{\bullet} + O_2 \xrightarrow{k_1} RO_2^{\bullet} \qquad (V\text{-}76)$$

$$RO_2^{\bullet} + RH \xrightarrow{k_2} \alpha ROOH + R^{\bullet} \qquad (V\text{-}77)$$

Разветвление реакционной цепи. Вырожденное разветвление цепи происходит либо при мономолекулярном распаде образовавшихся гидроперекисей:

$$ROOH \xrightarrow{k_4'} RO^{\bullet} + OH^{\bullet} \qquad (V\text{-}78)$$

либо в бимолекулярных превращениях этих же групп:

$$ROOH + RH \xrightarrow{k_4''} RO^{\bullet} + R^{\bullet} + H_2O \qquad (V\text{-}79)$$

$$ROOH + ROOH \xrightarrow{k_4'''} RO^{\bullet} + RO_2^{\bullet} + H_2O \qquad (V\text{-}80)$$

Реакции (V-78) и (V-80) обычно записывают в общем виде:

$$ROOH + RH \xrightarrow{k_4} (RO^{\bullet} + R^{\bullet} + H_2O;\ RH) \rightarrow \sigma R^{\bullet}$$

Обрыв цепи. В отсутствие примесей цепи обрываются вследствие взаимодействия радикалов между собой по общим схемам:

$$R\cdot + R\cdot \xrightarrow{k_0'} R - R \qquad \text{(V-81)}$$

$$RO_2^{\cdot} + R\cdot \xrightarrow{k_7} ROOR \qquad \text{(V-82)}$$

$$RO_2^{\cdot} + RO_2^{\cdot} \xrightarrow{k_6} RO - OR + O_2 \qquad \text{(V-83)}$$

Что касается перекисных продуктов, образующихся по реакции (V-83), то они при повышенных температурах также могут распадаться с образованием радикалов:

$$ROOR \xrightarrow{k_n} (RO\cdot + \cdot OR;\ RH) \rightarrow \sigma_n R\cdot \qquad \text{(V-84)}$$

Спецификой реакций (V-76) — (V-84), протекающих при окислении полимеров, является высокая вязкость реакционной среды и значительная доля взаимодействия между только что образовавшимися радикалами, что приводит к низкому выходу как гидропероксидов [в реакции (V-77) $\alpha < 1$], так и образующихся при их распаде свободных радикалов. Другой особенностью окисления полимеров является неравномерность протекания этой реакции по массе: процесс мало затрагивает упорядоченные участки полимера (кристаллиты), а развивается преимущественно в аморфных зонах.

Как и при термопревращениях, зарождение цепи окисления начинается с наиболее активных связей макромолекул, например с окисления третичного атома водорода ($\sim CH(CH_3)-$ — в полипропилене или $-CH(C_6H)-$ — в полистироле) или CH_2-групп в α-положении к двойной связи в макромолекулах каучуков:

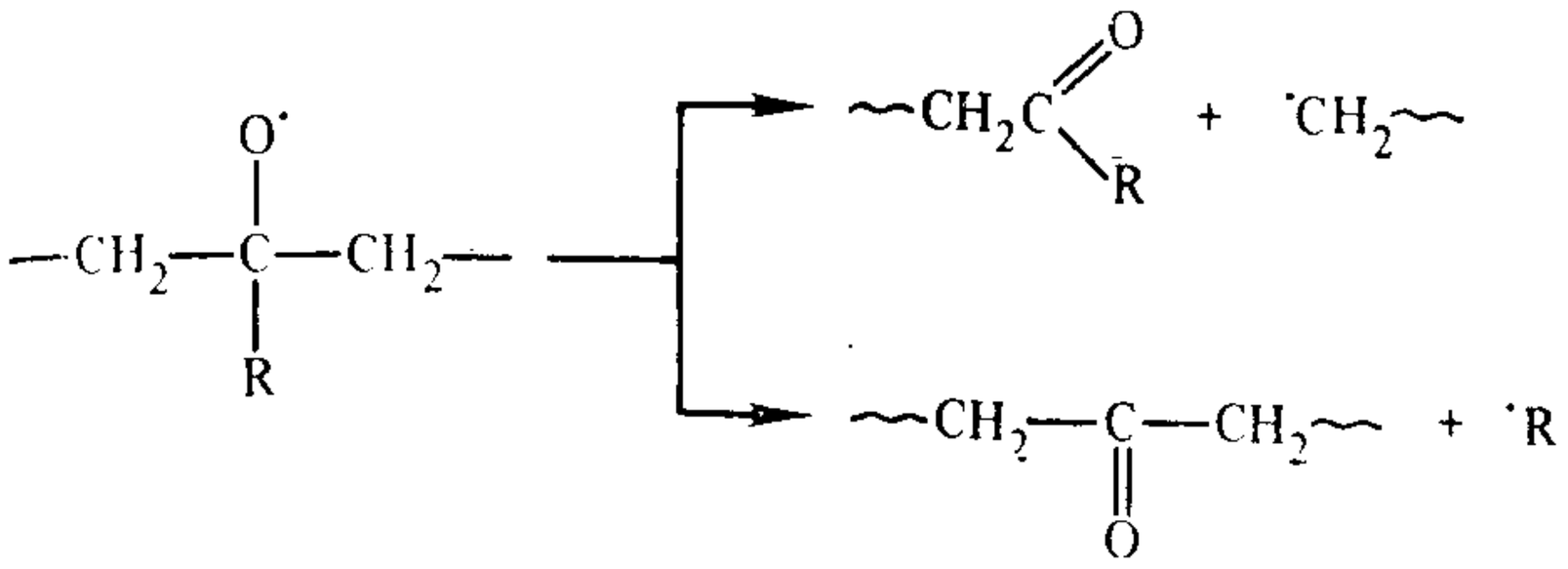
$$-\underset{\displaystyle R}{\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}}-CH_2- + O_2 \rightarrow -\underset{\displaystyle R}{\overset{|}{\dot{C}}}-CH_2= + HO_2^{\cdot} \qquad \text{(V.85)}$$

(здесь и ниже R — CH_3 или C_6H_5)

$$-\underset{}{\overset{\displaystyle X}{\overset{|}{C}}}=CH-CH_2 + O_2 \longrightarrow -\underset{}{\overset{\displaystyle X}{\overset{|}{C}}}=CH-\dot{C}H- + HO_2^{\cdot} \qquad \text{(V-86)}$$

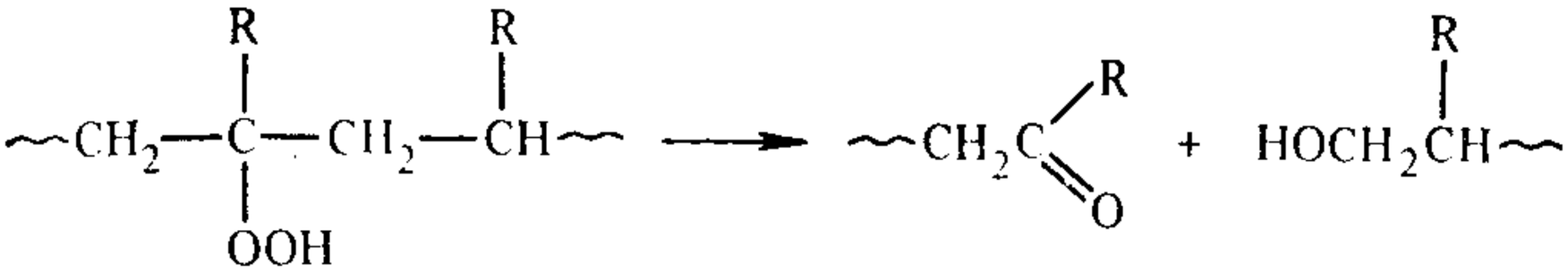
Через реакции (V-76) — (V-80), приведенные выше, алкильные радикалы (неспаренный электрон на атоме углерода) переходят в

соответствующие окисные радикалы (неспаренный электрон на атоме кислорода), а превращения последних могут приводить к деструкции цепей или появлению в них кислородсодержащих групп:



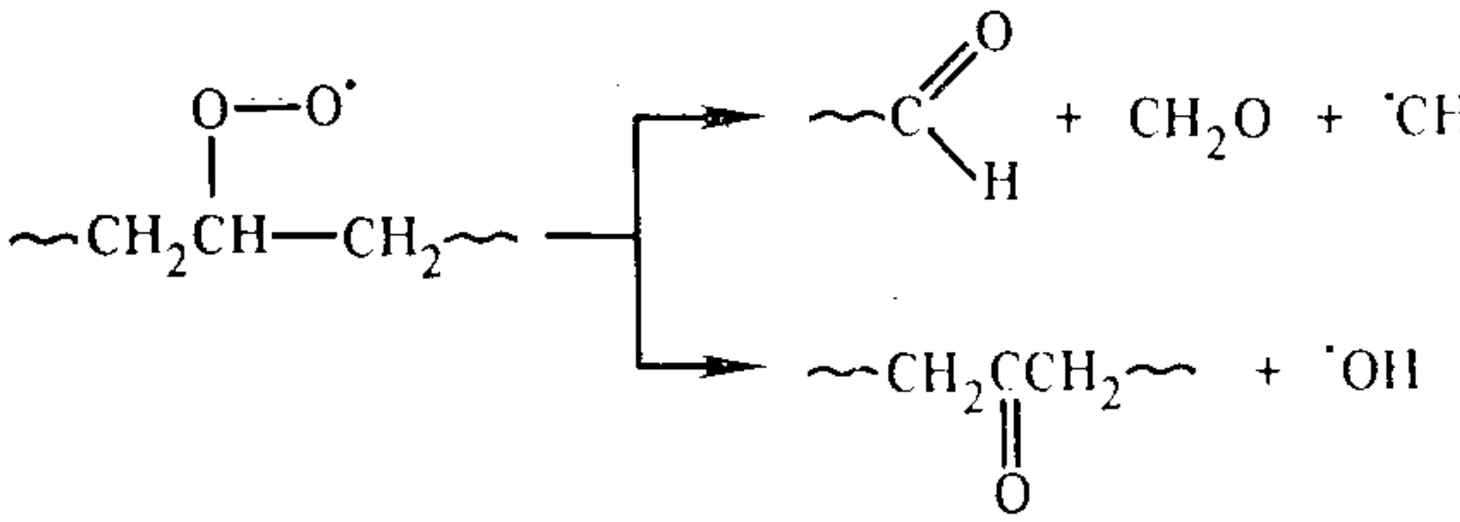
(V–87)

Деструкция цепей происходит и вследствие превращения гидроперекисных групп:



(V–88)

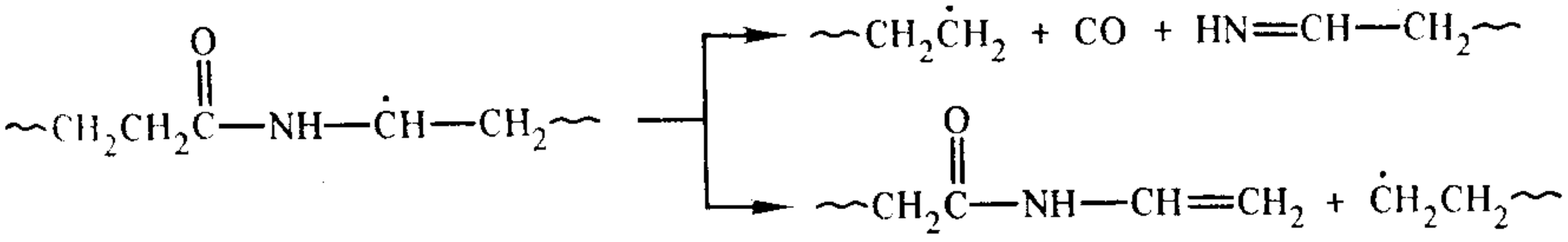
или перекисных радикалов:



(V–89)

хотя в последнем случае возможно протекание реакции без деструкции цепи с образованием в ней карбонильных групп. Распад пероксидных радикалов протекает обычно при повышенных температурах (например, в полиэтилене выше 270°).

В случае полиамидов деструкция цепей возможна и с участием алкильных радикалов, например:



(V–90)

Наряду с деструкцией окисление полимеров часто сопровождается сшиванием — образованием поперечных связей между макромолекулами, которые могут формироваться при рекомбинации радикалов $RO^{\cdot}$ и $R^{\cdot}$, находящихся в разных макромолекулах и образующихся при распаде гидроперекисей. Сшивание возможно также вследствие рекомбинации только алкильных радикалов.

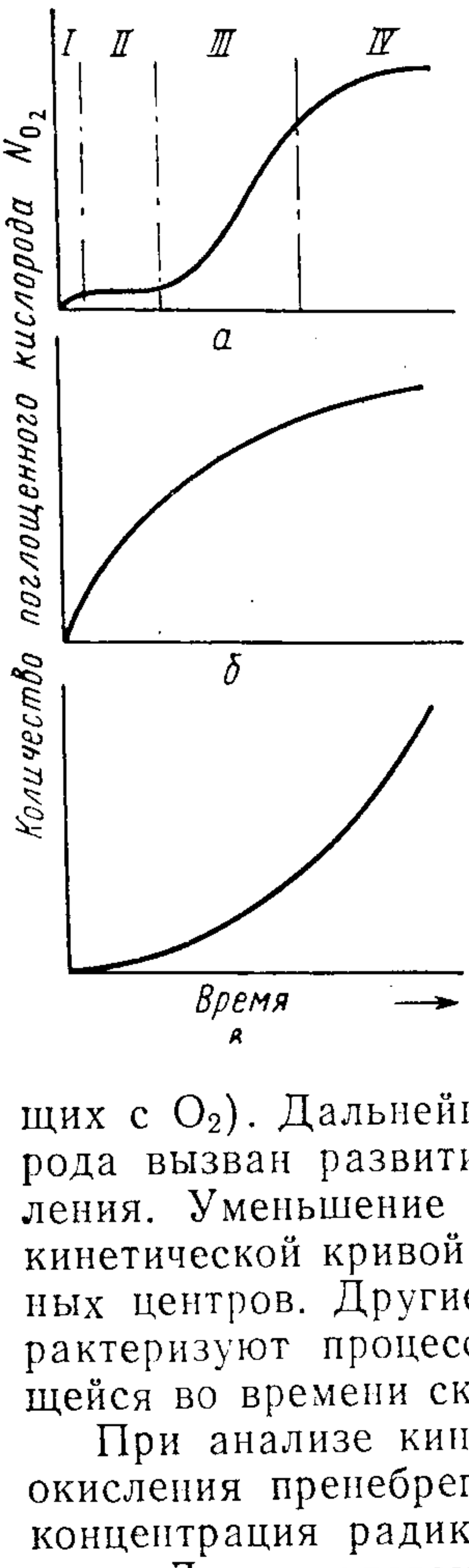


Рис. V-4. Кинетические кривые поглощения кислорода при окислении полимеров:
а — автокаталитический процесс (*I* — быстрое начальное присоединение кислорода; *II* — индукционный период; *III* — автокаталитический период окисления; *IV* — понижение скорости из-за исчерпания активных центров); *б* — окисление с уменьшающейся скоростью; *в* — окисление с возрастающей во времени скоростью

Кинетическое рассмотрение окисления полимеров, включающего столь широкий набор реакций [схемы (V-74)—(V-84)], является достаточно сложной задачей и его обычно проводят раздельно для различных типов процесса с использованием многочисленных допущений. На рис. V-4 приведены три типа кинетических кривых окисления полимеров. Наиболее часто встречается автокаталитический тип кинетической кривой (рис. V-4, *а*), когда после первоначального быстрого присоединения кислорода по активным центрам проявляется индукционный период, в течение которого формируются реакционные цепи окисления (протекание реакций образования радикалов $R^{\bullet}$, реагирующих с O_2). Дальнейший резкий рост скорости поглощения кислорода вызван развитием всех цепных радикальных реакций окисления. Уменьшение скорости окисления на завершающей части кинетической кривой (рис. V-4, *а*) обусловлено исчерпанием активных центров. Другие кинетические кривые (рис. V-4, *б* и *в*) характеризуют процессы окисления с понижающейся и повышающейся во времени скоростью.

При анализе кинетики начальной стадии автокаталитического окисления пренебрегают реакцией (V-84), а также считают, что концентрация радикалов $R^{\bullet}$ по сравнению с $RO^{\bullet}$ пренебрежимо мала. Далее полагают, что в начальной стадии окисления скорость образования гидроперекисей значительно превышает скорость их распада, и также пренебрегают последней. В этом случае для квадратичного обрыва цепей (скорость обрыва цепей окисления пропорциональна концентрации радикалов в квадрате) получено следующее уравнение, показывающее изменение концентрации гидроперекисей во времени t:

$$[ROOH] = \alpha N_{O_2} = \frac{\alpha^2 \sigma k_2^2 k_4 [RH]^3 t^2}{8k_6} \qquad (V\text{-}91)$$

где N_{O_2} — количество кислорода в молях, поглощенное 1 кг полимера; α — коэффициент, учитывающий долю поглощенного кислорода, израсходованного на образование гидроперекисных групп;

σ — доля свободных радикалов, образовавшихся при распаде гидроперекисных групп и участвующих в последующих превращениях (часть генерируемых по схеме $ROOH \rightarrow RO\cdot + \cdot OH$ радикалов гибнет в результате рекомбинации).

Так как большинство параметров уравнения (V-91) — постоянные величины, его можно представить в более простом виде:

$$[ROOH] = \alpha N_{O_2} = At^2, \qquad (V\text{-}92)$$

где A — эмпирически подбираемый коэффициент.

Это уравнение показывает, что в начальный период окисления после (индукционного периода) количество поглощенного кислорода и концентрация образующихся гидроперекисей растут пропорционально квадрату времени.

С учетом индукционного периода t_0 уравнение (V-92) может быть представлено в более общем виде:

$$N_{O_2} = A(t - t_0)^2. \qquad (V\text{-}93)$$

Уравнения (V-92) и (V-93) описывают только начальную стадию процесса окисления (после завершения индукционного периода).

В случае линейного обрыва цепей (скорость этого процесса прямо пропорциональна концентрации радикалов в первой степени) получено несколько иное уравнение

$$[ROOH] = \alpha N_{O_2} = A' \exp \varphi t, \qquad (V\text{-}94)$$

в котором $A' = w_0/\sigma k_4[RH]$ и $\varphi = \alpha\sigma k_2 k_4[RH]/k_л$; w_0 — скорость зарождения цепи ($w_0 = fk_0[RH][O_2]$, при этом скорость зарождения цепи w_0 пренебрежимо мала по сравнению со скоростью разветвления цепи); $k_л$ — константа скорости линейного обрыва.

Процессы окисления полимеров, скорость которых уменьшается во времени, хорошо подчиняются эмпирическому уравнению

$$N_{O_2} = (N_{O_2})_\infty [1 - \exp(-\chi t)], \qquad (V\text{-}95)$$

где $(N_{O_2})_\infty$ — максимальное количество кислорода (моль/кг), которое полимер способен поглотить при окислении; $\varkappa$ — константа, зависящая от природы полимера. В отличие от (V-93) уравнение (V-95) справедливо и для глубоких стадий процесса окисления.

Для описания самоускоряющихся процессов окисления без четко выраженного индукционного периода используют выражение

$$N_{O_2} = \frac{(N_{O_2})_\infty [1 - \exp(-\chi_1 t)]}{1 + B \exp(-\chi_2 t)}, \qquad (V\text{-}96)$$

в котором $\varkappa_1$ и $\varkappa_2$ — коэффициенты, а $B = \dfrac{(N_{O_2})_\infty \chi_1}{w_0} - 1$.

Уравнения (V-93), (V-95) и (V-96) позволяют прогнозировать скорости эксплуатации изделий из полимеров на воздухе при различных температурах. Так, в ходе окисления полиэтилена в нем

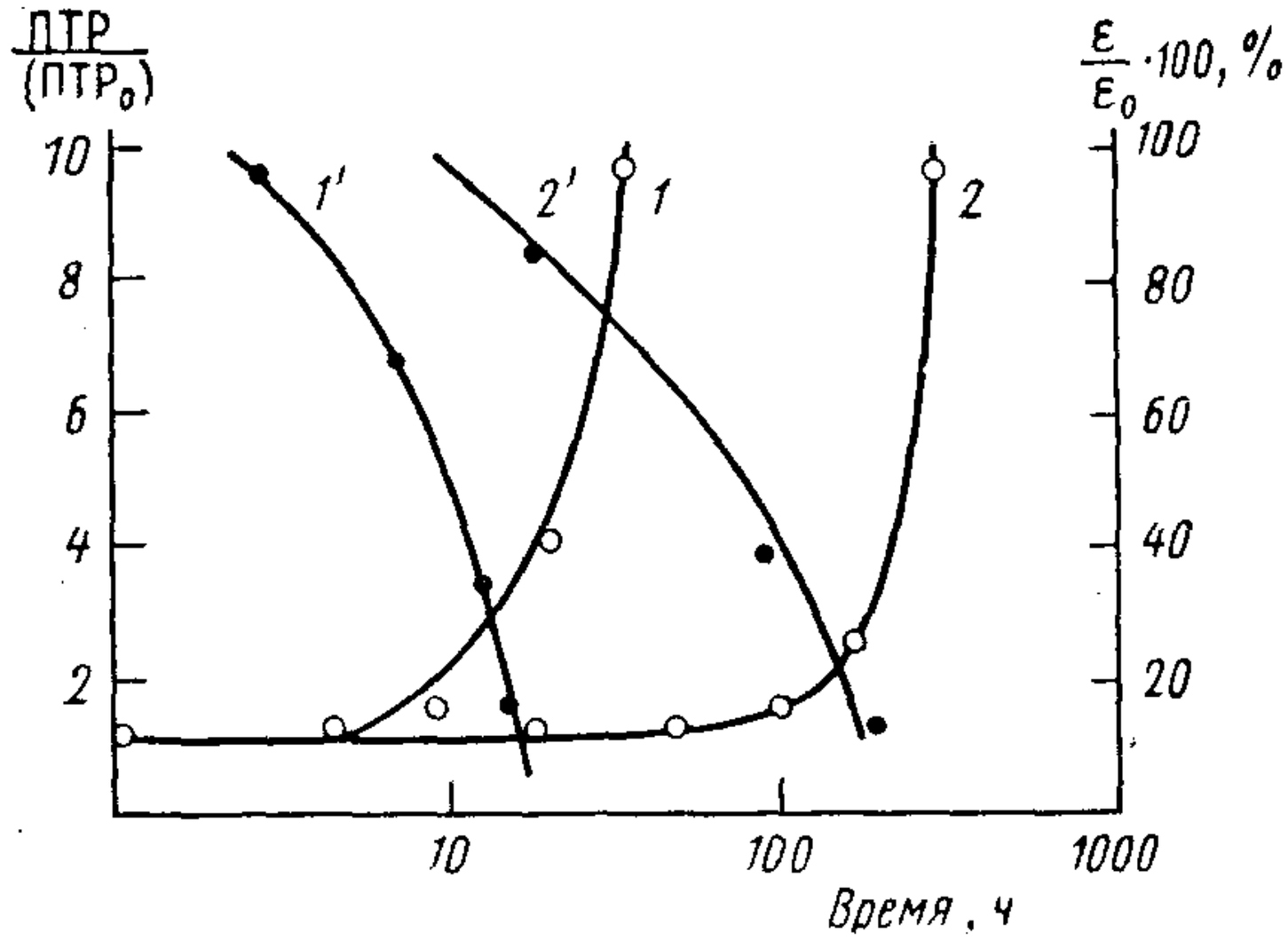


Рис. V-5. Относительное изменение показателя текучести расплава ПТР (*1*, *2*) и относительного удлинения при разрыве ε (*1′*, *2′*) полиэтилена высокой плотности от времени выдержки на воздухе при 120° (*1*,*1′*) и 100° (*2*,*2′*)

накапливаются кислородсодержащие группы, в первую очередь гидроксильные и карбоксильные, и одновременно протекают реакции деструкции и сшивания макромолекул, что приводит к изменению свойств этого полимера (рис. V-5): возрастанию вязкости расплава и уменьшению относительного удлинения при разрыве, свидетельствующие о преобладании на начальной стадии реакции сшивания.

Из уравнений (V-92) или (V-93) при известных константах можно подсчитать, что началу заметного изменения физико-механических свойств полиэтилена соответствует поглощение им ~0,2 моль O_2 на 1 кг полимера. На практике обычно поступают наоборот: по количеству поглощенного кислорода рассчитывают время, в течение которого то или иное свойство полимера будет оставаться выше допустимого уровня. И хотя неизвестны точные зависимости между коэффициентами уравнений (V-93)—(V-96) и константами скоростей отдельных стадий окисления, можно считать, что как функции

Таблица V-2. Температуры, соответствующие поглощению 0,2 моль кислорода на 1 кг полимера за 30 мин окисления

Полимер	Давление O_2, кПа	Температура, °С	Уравнение, используемое для описания окисления
Полиэтилен	40	170	(V-93)
Полипропилен	20	135	(V-93)
Полиизобутилен	20	135	(V-93)
Полистирол	27	205	(V-93)
Поливинилхлорид	27	205	(V-93)
Поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксид	20	230	(V-95)
Целлюлоза	40	260	(V-96)
Поликарбонаты	20	310	(V-93), (V-96)
Полипиромеллитимиды	20	390	(V-96)

констант эти коэффициенты будут в достаточно широких пределах изменяться в соответствии с законом Аррениуса. Это позволяет экстраполировать данные ускоренных испытаний при повышенных температурах на температуры эксплуатации. Задаваясь определенной глубиной окисления, можно вычислить время достижения этой глубины при разных температурах или температуру, при которой полимер окисляется на заданную глубину в течение определенного промежутка времени (табл. V-2).

Большинство полимеров, содержащих алифатические фрагменты в основных цепях, окисляются по автокаталитическому механизму [см. уравнение (V-93)].

Число разрывов цепей при окислительной деструкции определяют по уравнению (V-54); в случае унимодального ММР используют формулу

$$M_{w_t} = 2M_{w_0}/S_{\text{м}}^2\left(S_{\text{м}} - 1 + e^{-S_{\text{м}}}\right), \qquad \text{(V-97)}$$

где M_{w_0} и M_{w_t} — исходное и текущее среднемассовые значения молекулярной массы; $S_{\text{м}}$ — число разрывов на 1 макромолекулу.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Платэ Н. А., Литманович А. Д., Ноа О. В.** Макромолекулярные реакции.— М.: Химия, 1977, 256 с.

2. **Федтке М.** Химические реакции полимеров.— М.: Химия, 1989, с. 210.

3. **Моисеев Ю. В., Заиков Г. Е.** Химическая стойкость полимеров в агрессивных средах.— М.: Химия, 1979, 288 с.

4. **Шляпников Ю. А., Кирюшкин С. Г., Марьин А. П.** Антиокислительная стабилизация полимеров.— М.: Химия, 1986, 256 с.

5. **Шур А. М.** Высокомолекулярные соединения. — М.: Высшая школа, 1981, 656 с.

6. **Кулезнев В. Н., Шершнев В. А.** Химия и физика полимеров. — М.: Высшая школа, 1988, 312 с.

VI
часть

ФИЗИКА ПОЛИМЕРОВ

Использование полимеров в различных отраслях техники и в быту обусловлено наличием у них определенного комплекса потребительских свойств, прежде всего физических. Так, для полимерных композиционных материалов, пленок и волокон важно сочетание высокой механической прочности с возможностями ее сохранения в условиях внешних воздействий (нагревание, химические воздействия среды); полимеры, используемые в качестве основы лакокрасочных материалов и покрытий, должны обладать высокими адгезионными показателями по отношению к защищаемой поверхности и максимальной длительностью защитного действия. Применение полимеров в качестве электроизоляционных материалов предопределяет наличие у них необходимого комплекса диэлектрических характеристик.

Физические свойства полимеров определяются их химическим строением — природой и характером атомов и групп, образующих составные повторяющиеся звенья цепи, а также характером соединения этих звеньев. Наличие длинноцепных молекул, обладающих большей или меньшей гибкостью, обусловливает появление у полимеров ряда особых физических свойств, отсутствующих у низкомолекулярных тел (например, способности к большим обратимым деформациям). У полимеров отсутствует газообразное состояние — испарение макромолекул невозможно вследствие чрезвычайно высокой энергии, необходимой для их разделения; эта энергия на много порядков превышает энергию химических связей в цепях полимерных молекул, поэтому попытки испарения полимеров нагреванием приводят к разрыву макромолекул, т. е. к их термической деструкции.

Длинноцепочечное строение полимерных молекул предопределяет специфику фазовых и агрегатных состояний полимеров, которые во многом отличаются по закономерностям формирования фаз и переходов между ними от соответствующих состояний низкомолекулярных тел.

Глава 14

ОСОБЕННОСТИ УПОРЯДОЧЕННОГО СОСТОЯНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Основным критерием для отнесения вещества к тому или иному фазовому состоянию (газообразному, аморфному или кристаллическому) является наличие определенного порядка в расположении частиц (*структурных элементов*) данного вещества. В случае кристаллического фазового состояния частицы вещества располагаются в пространстве в в дальнем трехмерном порядке, образуя кристаллическую решетку (дальним называется порядок, в несколько сот или тысяч раз превышающий расстояние между частицами). В случае низкомолекулярных кристаллических тел в узлах решетки кристалла могут находиться атомы (кристалл алмаза), молекулы (кристалл нафталина) или ионы (кристалл хлорида натрия).

Аморфное (жидкое) состояние характеризуется ближним порядком в расположении частиц вещества (ближним называется порядок, распространяющийся на расстояние, соизмеримые с размерами частиц). Группы согласованно расположенных частиц аморфного тела (твердого или жидкого), в которых соблюдается ближний порядок, обычно называют *роями*. За пределами роя корреляция (согласованность) в расположении частиц нарушается.

Существующее только у низкомолекулярных тел газообразное фазовое состояние характеризуется отсутствием каких-либо корреляций в расположении частиц.

Агрегатные состояния тел различают по характеру теплового движения частиц (*кинетических элементов*), образующих эти тела, Частицы газа (обычно молекулы или атомы) осуществляют колебательные, вращательные и поступательные движения, при этом энергия взаимодействия между частицами U значительно меньше кинетической энергии частиц $U \ll kT$. Для твердого агрегатного состояния тел характерна обратная зависимость $U \gg kT$, а для жидкости $U \sim kT$.

В отличие от низкомолекулярных тел, для которых структурные и кинетические элементы обычно совпадают (это частицы тела — молекулы, атомы или ионы), в полимерных телах кинетическими элементами в зависимости от температуры могут быть атомы и группы атомов, образующие цепи, участки макромолекул

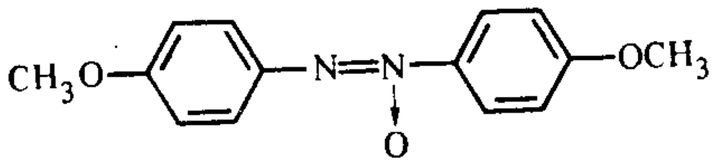
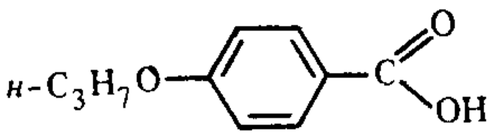
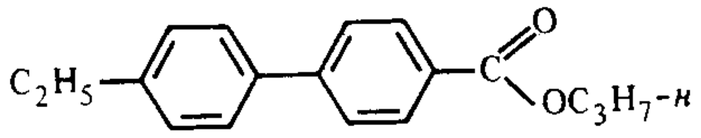
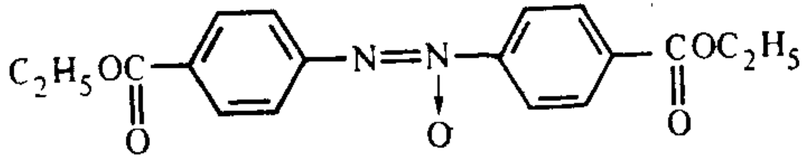
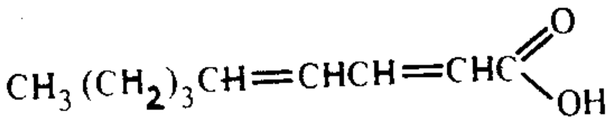
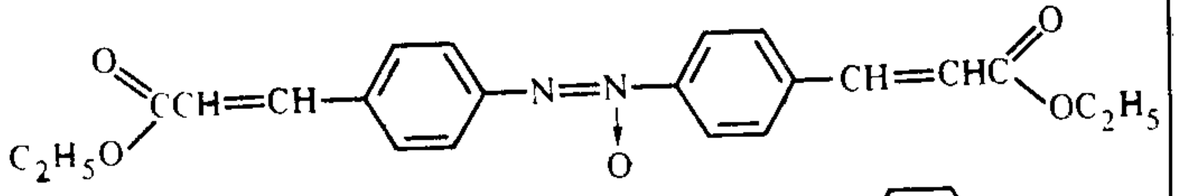
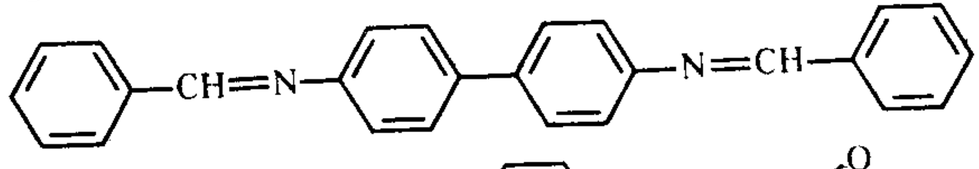
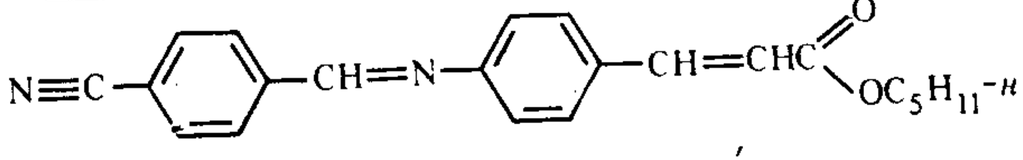
(сегменты), а также макромолекулы в целом, перемещающиеся, например, в процессах течения полимеров. В связи с установленной возможностью существования полимеров в кристаллическом или аморфном фазовых состояниях возникает вопрос о структурном элементе, который должен находиться в узлах решетки кристаллического полимера: составное повторяющееся звено, сегмент или вся макромолекула? Ответ на этот вопрос требует предварительного рассмотрения природы и особенностей мезоморфного состояния веществ.

§ 1. Мезоморфное состояние веществ

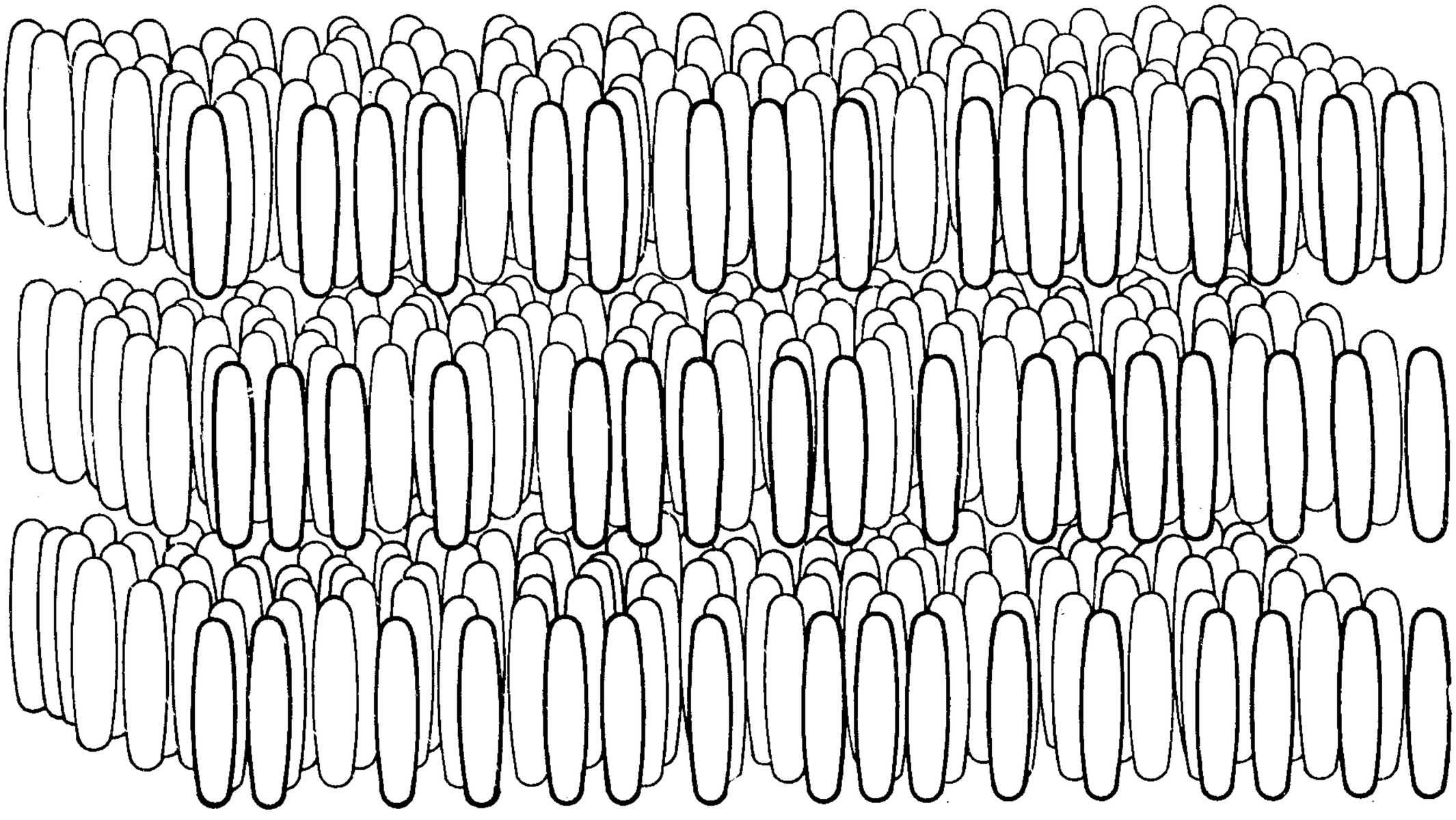
Многие кристаллические вещества органической или неорганической природы после плавления образуют жидкости с ярко выраженной ассоциацией молекул, характеризующиеся определенным порядком в их расположении. При последующем повышении температуры этот порядок нарушается и вещество переходит в состояние истинной жидкости. Следовательно, мезоморфное состояние — это переходное, промежуточное (мезос — промежуточный) состояние между кристаллами и жидкостью, формирование которого обусловлено способностью системы сохранять определенный порядок после плавления кристалла. Известны два типа мезофаз: *пластические кристаллы* и *жидкие кристаллы*. Первые характерны для веществ, молекулы которых имеют форму, близкую к сферической; образование жидких кристаллов возможно в случае веществ, имеющих асимметричные стержнеобразные молекулы с большим отношением длины к диаметру.

Жидкие кристаллы образуют многие органические вещества, состоящие из жестких стержнеподобных молекул (табл. VI-1). При обычных температурах все приведенные в табл. VI-1 вещества являются кристаллическими; при достижении температуры плавления ($T_{пл}$) они переходят в состояние мутной непрозрачной жидкости, которая при последующем нагревании становится прозрачной (изотропной); температуру, при которой это происходит, называют *температурой просветления* ($T_{пр}$). При температуре плавления разрушается дальний трехмерный порядок в расположении асимметричных стержнеобразных молекул (см. табл. VI-1), однако определенный порядок в расположении молекул сохраняется. Это может быть взаимно согласованное расположение молекул вдоль одной оси (рис. VI-1, *а*), такой тип жидкого кристалла называют *нематическим*. Ориентация стержнеподобных молекул вдоль одной оси возможна и послойно (рис. VI-1, *б*) — такой тип жидкого кристалла называют *смектическим*. Послойная ориентация молекул в жидкокристаллическом теле возможна и таким образом, что они располагаются взаимно параллельно по плоскостям, при этом их большие оси при переходе от одной плоскости к другой постепенно меняют направление ориентации (рис. VI-1, *в*) — такие жид-

Таблица VI-1. Примеры некоторых жидкокристаллических соединений

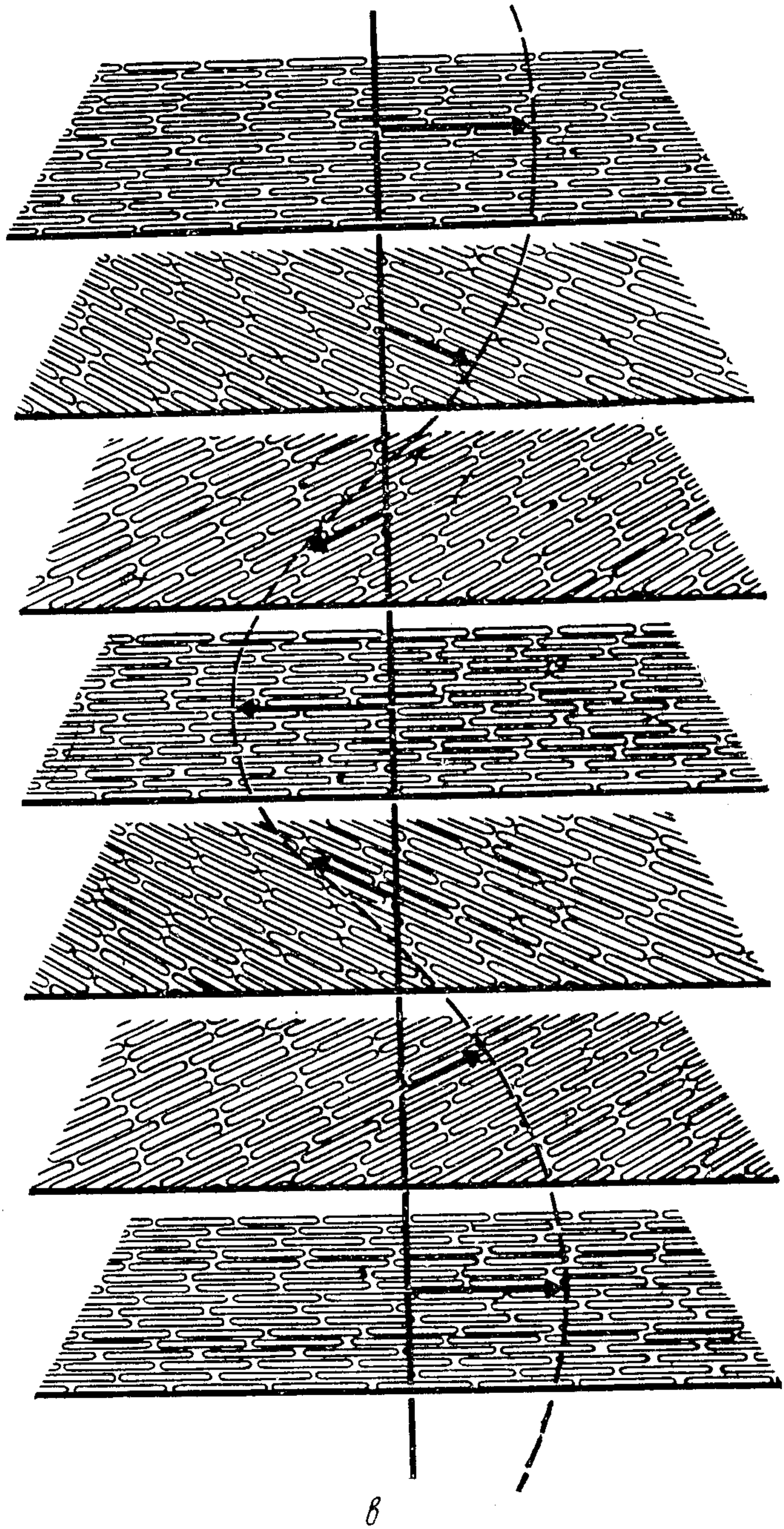
Соединение	Формула	Тип жидкого кристалла	$T_{пл}$, °C	$T_{пр}$, °C
п-Азоксианизол		Нематический	116	133
п-*н*-Пропоксибензойная кислота		»	145	154
4-Пропил-4′-этилдифенил-4-карбоксилат		Смектический	102	103
Этил-*п*-азоксибензоат		»	114	122
Нона-2,4-диеноновая кислота		Нематический	23	49
Этил-*п*-азоксициннамат		Смектический	141	264
4,4′-Ди-(бензилиденамино)-дифенил		Нематический	234	260
н-Амил-*п*-(4-цианобензилиденамино)циннамат		Холестерический	—	—

а



б

Рис. VI-1. Схематическое изображение расположения жестких асимметричных молекул при образовании жидких кристаллов нематического (*а*), смектического (*б*) и холестерического (*в*) типов



в

Рис. VI-1. *Продолжение*

кие кристаллы называют *холестерическими* (из-за склонности к образованию мезофазы этого типа производных холестерина — но не самого холестерина!). Одним из внешних признаков холестерической мезофазы является образование жидкостей, переливающихся при течении всеми цветами радуги (как на радужной пленке нефтепродуктов на поверхности воды).

В первом приближении принято считать, что аморфным веществам соответствует нуль-мерный порядок в расположении частиц (молекул в рассматриваемых случаях), нематическим жидким кристаллам — одномерный (вдоль оси, параллельной большим осям молекул), смектическим — двухмерный и кристаллам — трехмерный. В смектической мезофазе кроме ориентационного порядка, свойственного нематикам, существует координационный (трансляционный) порядок, отражающий регулярность чередования смектических слоев, т. е. их трансляцию (повторение) вдоль некоторой оси.

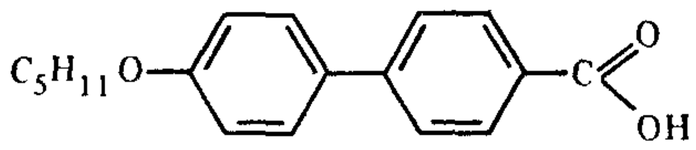
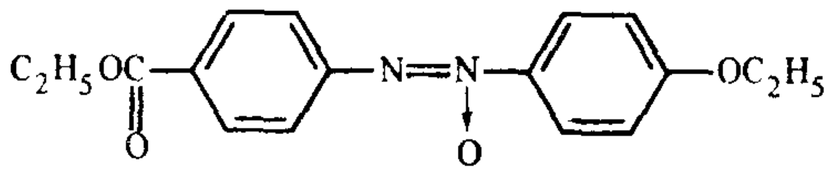
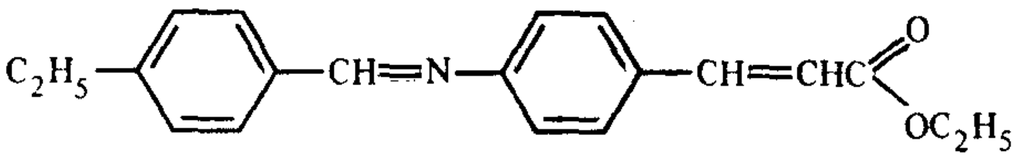
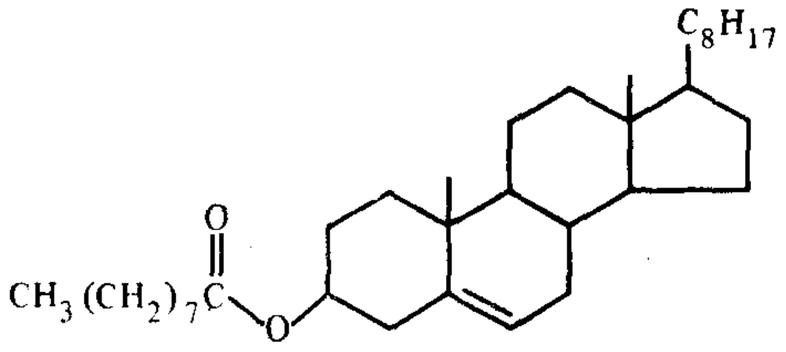
В холестерической мезофазе сочетается нематическая упорядоченность в пределах одной плоскости с существованием регулярной спиральности семейства таких плоскостей.

Температурный интервал существования жидкокристаллического состояния может быть различным: от одного до нескольких десятков градусов (см. табл. VI-1). Некоторые органические вещества склонны к проявлению полимезоморфизма: они обнаруживают несколько переходов внутри мезофазы, например кристалл — смектическая мезофаза — нематическая мезофаза — изотропная жидкость. Примеры множественных переходов для некоторых веществ и температуры этих переходов даны в табл. VI-2.

Наличие определенного порядка в расположении молекул сказывается на свойствах жидкокристаллических тел, в частности в проявлении анизотропии этих свойств. Образование при плавлении кристалла мутной или переливающейся разноцветной жидкости (жидкого кристалла) и есть проявление анизотропии оптических свойств. От изотропной жидкости жидкокристаллические системы отличаются также по вязкости, теплоемкости и другим свойствам, обусловленным наличием порядка в системе.

Переход кристалл — жидкость есть фазовый переход первого ряда, характеризующийся определенной теплотой плавления; в случае образования при плавлении кристалла мезофазы и ее последующего разрушения с переходом в изотропную жидкость обычный фазовый переход кристалл-жидкость как бы разделяется на два — при $T_{пл}$ (переход кристалл — мезофаза) и при $T_{пр}$ (переход мезофаза — изотропная жидкость); оба перехода характеризуются своей теплотой плавления, причем большая теплота плавления соответствует первому переходу при $T_{пл}$. Именно по данным калориметрических измерений и определяют, как правило, температуры переходов при образовании ($T_{пл}$) и разрушении ($T_{пр}$) мезофазы (см. табл. VI-1 и VI-2).

Таблица VI-2. Примеры некоторых полимезоморфных жидких кристаллов

Соединение	Формула	Типы мезофаз * и температуры переходов, °С
4′-*н*-Пентилоксидифенил-4-карбоновая кислота		227 229 275 К⇄СМ⇄НМ⇄ИЖ
п-Этоксифенилен-*п*-азоксиэтилбензоат		76 83 112 К⇄СМ⇄НМ⇄ИЖ
Этил-*п*-(4-этоксибензилиденамино)циннамат		78 110 154 154 К⇄СМ-1⇄СМ-2⇄НМ⇄ИЖ
Холестерил-пеларгонат		78 79 90 К⇄СМ⇄ХЛ⇄ИЖ

*** К — кристалл, СМ — смектическая, НМ — нематическая, ХЛ — холестерическая мезофазы, ИЖ — изотропная жидкость. Температуры переходов указаны над стрелками.**

Рассмотренные выше различные типы жидких кристаллов образуются при плавлении кристаллических тел; их называют *термотропными жидкими кристаллами.* Однако формирование определенного порядка в расположении анизометричных молекул возможно и в среде инертного растворителя при достижении определенной концентрации этих молекул. Жидкие кристаллы, образующиеся в растворах, называют *лиотропными жидкими кристаллами.* Как будет показано ниже, этот тип упорядочения наиболее характерен для некоторых классов полимеров.

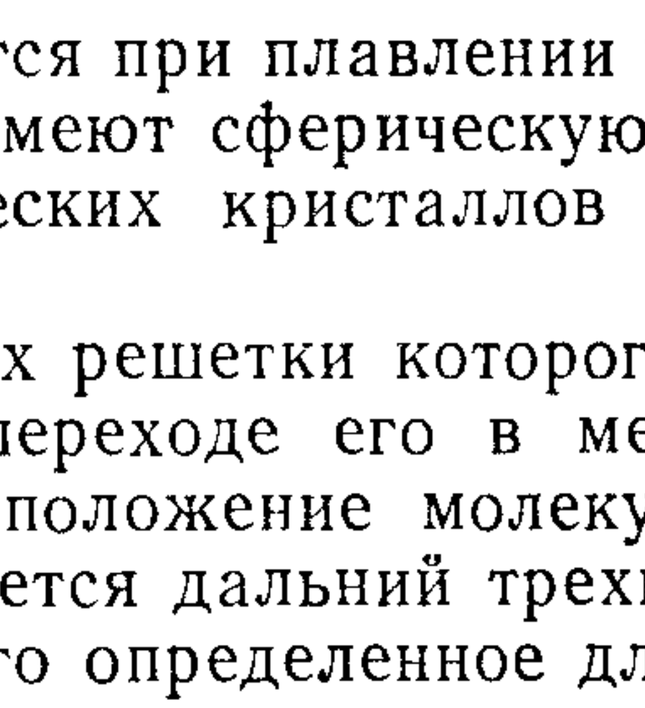
Таблица VI-3. Температуры переходов некоторых пластических кристаллов

Соединение	T_1, °C*	$T_{пл}$, °C **
Камфора	23	180
CH_4	—253	—183
CCl_4	—48	—23
$C(CH_3)_4$	—133	—17
Гексаметилдисилан	—52	14
Циклогексан	—87	7
HCl	—175	—114
Азот	—283	—210

* Температура перехода кристалл — пластический кристалл.
** Температура перехода кристалл —изотропная жидкость

Пластические кристаллы образуются при плавлении кристаллических веществ, молекулы которых имеют сферическую или близкую к ней форму. Примеры пластических кристаллов приведены в табл. VI-3.

При плавлении кристалла, в узлах решетки которого находятся молекулы сферической формы, и переходе его в мезоморфное состояние пластического кристалла положение молекул в узлах решетки не изменяется, т. е. сохраняется дальний трехмерный порядок, но при этом нарушается строго определенное для кристаллического состояния расположение в пространстве атомов и групп атомов, образующих сферические молекулы. Наглядно это можно представить на примере камфоры



, в мезо-

морфном состоянии которой ориентация в пространстве метильных и карбонильной групп может быть произвольной. В случае пластического кристалла наряду с колебательными движениями молекул в узлах решетки появляется возможность и вращательного движения, приводящего к произвольному расположению отдельных фрагментов молекул. В отличие от способных к течению жидкокристаллических мезоморфных тел пластические кристаллы, как правило, сохраняют свою форму, но легко подвергаются необратимым деформациям при действии сравнительно небольших нагрузок. Как и в случае жидких кристаллов, температуры переходов кристалл — пластический кристалл (T_1) и пластический кристалл — изотропная жидкость ($T_{пл}$) определяют по данным калориметрии или дифференциального термического анализа. Однако их можно оценить и по температурной зависимости какого-либо свойства, связанного с тепловым движением, например диэлектрической проницаемости.

§ 2. Глобулярные кристаллы полимеров

Если взять разбавленный раствор гибкоцепного монодисперсного полимера в термодинамически плохом растворителе, то макромолекулы в таком растворе будут находиться в виде компактных шариков-глобул одинакового размера (полимер монодисперсен!). При осторожном концентрировании такого раствора (например, испарением растворителя в вакууме без нагревания) макромолекулы-глобулы, сближаясь, могут расположиться в определенном порядке, образовав кристаллическую решетку. При этом из раствора выпадают правильной формы и, часто, достаточно крупные и хорошо ограненные кристаллы. Образование таких кристаллов характерно для природных полимеров — белков и нуклеиновых кислот, отличающихся для каждого конкретного полимера строгой монодисперсностью и одинаковым строением цепей. В табл. VI-4 дано несколько полимеров, образующих кристаллы, в узлах решетки которых расположены макромолекулярные глобулы — эти кристаллы получили название глобулярных.

Характерной особенностью глобулярных монокристаллов полимеров является наличие в межглобулярном пространстве монокристалла некоторого количества растворителя, удаление которого приводит, как правило, к разрушению кристаллов. Вторая особенность глобулярных кристаллов полимеров — несовпадение структурных и термодинамических критериев кристаллической фазы. С точки зрения термодинамики глобулярные кристаллы имеют все признаки кристаллической фазы — границу раздела, температуру плавления и др. Однако при анализе их структурными методами, например методом дифракции рентгеновских лучей (рентгенография), они оказываются подобными аморфным веществам, т. е. не обнаруживают характерной для кристаллических тел дифракцион-

ной картины. Следовательно, с позиций структурных критериев глобулярные кристаллы представляют собой аморфную фазу.

Причина указанного противоречия заключается в двойственности структурных элементов рассматриваемых систем — глобулярных кристаллов.

Если считать свернутые в компактные глобулы макромолекулы структурными элементами, то в отношении этих элементов в системе соблюдается дальний трехмерный порядок, позволяющий считать данное вещество кристаллическим. В то же время внутри глобул такой порядок отсутствует в отношении составных повторяющихся звеньев цепей: порядок в их расположении является ближним, характерным для аморфных тел.

Таблица VI-4. Глобулярные кристаллы некоторых природных полимеров

Полимер (белок или вирус)	Содержание воды, %	Плотность, г/см³	Параметры кристаллической решетки $a \times b \times c \cdot 10$, нм	$M \cdot 10^{-3}$
Zn-соль инсулина	5,4	1,306	74×74×30	5,7
Рибонуклеаза	12,5	1,341	36×40×52	13,7
Сывороточный альбумин	52,6	1,145	60×61×112	17,5
Вирус некроза табака	21,4	1,317	157×154×147	1850,0
Вирус кустистой карликовости томатов	55,0	1,286	386×386×386	10600,0

Как видно, глобулярные кристаллы полимеров оказываются подобными пластическим кристаллам низкомолекулярных тел: в обоих случаях наблюдается дальняя пространственная корреляция в расположении молекул вещества при отсутствии таковой в отношении отдельных частей молекул (атомов, радикалов, составных повторяющихся звеньев). Поэтому глобулярные кристаллы полимеров можно с полным основанием отнести к мезоморфному состоянию, хотя эта точка зрения и не является общепринятой. Исходя из формального критерия кристаллической фазы — наличия дальнего трехмерного порядка в расположении частиц вещества (а таковыми для полимеров являются макромолекулы), многие авторы считают глобулярные кристаллы истинно кристаллической фазой, несмотря на отсутствие структурных критериев этой фазы.

§ 3. Лиотропные жидкие кристаллы жесткоцепных полимеров

Если в разбавленном растворе находится полимер, имеющий жесткие стержнеобразные макромолекулы, то с увеличением их числа в растворе произвольное расположение этих молекул стано-

вится все менее вероятным и при достижении некоторой критической концентрации дальнейшее увеличение числа стержней в системе станет невозможным без взаимного упорядочения части из них. В результате должно последовать разделение системы на две фазы: в одной молекулы-стержни будут расположены согласованно, в другой — произвольно. При еще большем увеличении содержания макромолекул в растворе доля упорядоченной фазы будет возрастать и в конце концов система станет однофазной, причем все молекулы будут взаимоупорядоченными.

Флори вывел следующее приближенное соотношение между критической концентрацией $v_2^{крит}$, при которой в растворе жестких цепей начинается их упорядочение, и степенью асимметрии x:

$$v_2^{крит} = \frac{8}{x}\left(1 - \frac{2}{x}\right), \qquad \text{(VI-1)}$$

где x — отношение длины макромолекулы к ее диаметру.

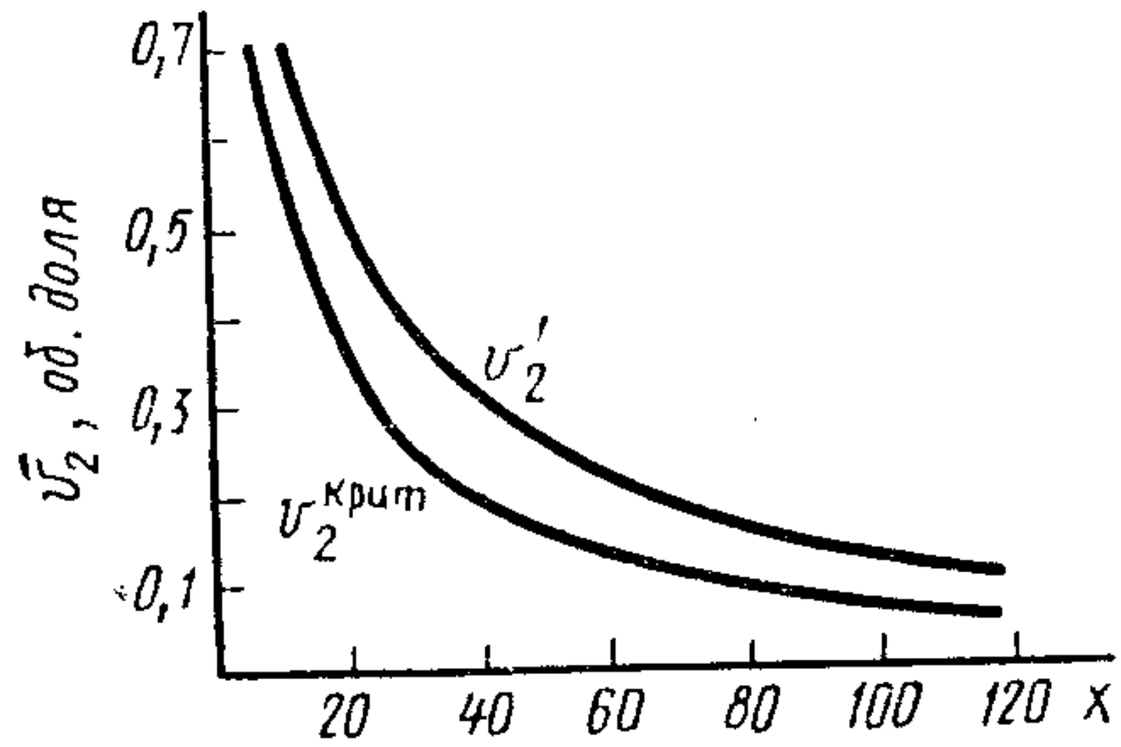


Рис. VI-2. Теоретические кривые составов сосуществующих фаз в системе жесткоцепной полимер — растворитель при различных степенях асимметрии макромолекул x:

$v_2^{крит}$ — состав равновесной изотропной фазы; v_2' — состав равновесной анизотропной фазы

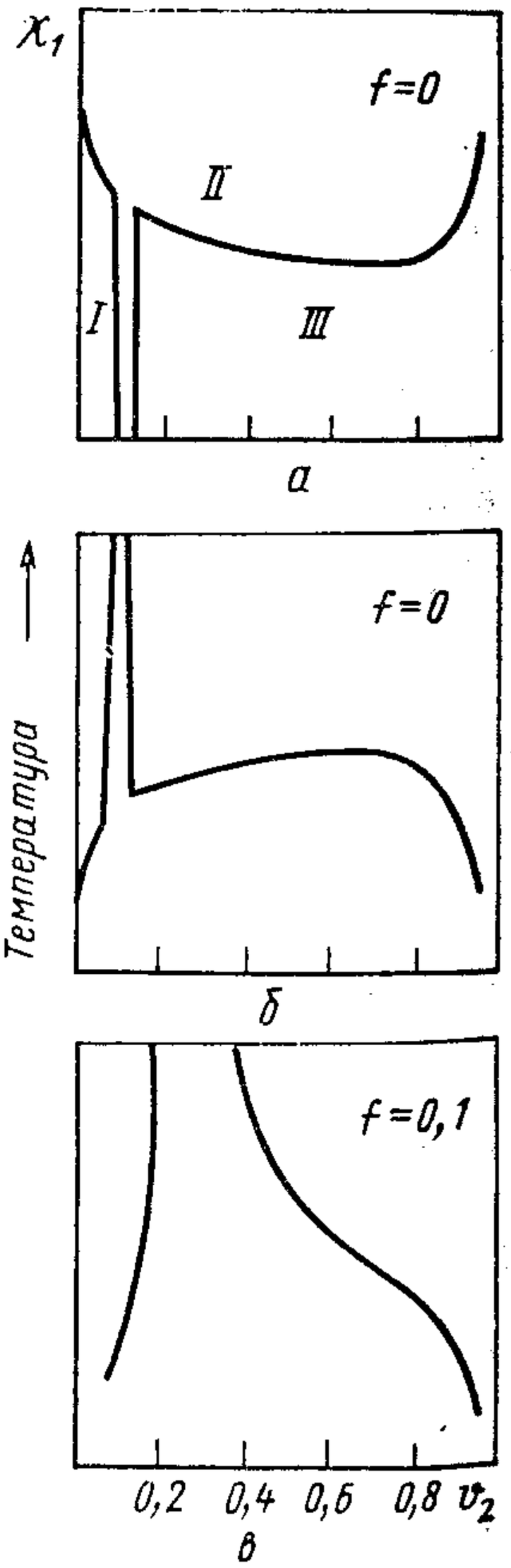


Рис. VI-3. Диаграммы фазового состояния растворов жесткоцепных полимеров с $x=100$ в координатах χ_1 — состав при $f=0$ ($а$); в координатах температура — состав при $f=0$ ($б$) и при $f=0{,}1$ ($в$)

На рис. VI-2 представлена вытекающая из этого уравнения зависимость между критической объемной концентрацией полимера $v_2^{крит}$ и степенью асимметрии макромолекул x. Предельная степень асимметрии, при которой чистый полимер без растворителя способен переходить в упорядоченное состояние, равна примерно 7.

Как следует из рис. VI-2, каждой длине абсолютно жесткой цепи (стержня) соответствует своя критическая концентрация $v_2^{крит}$, при которой в растворе появляется анизотропная фаза с упорядоченным расположением цепей, при этом их концентрация в этой фазе v_2' будет, естественно, выше, чем в фазе изотропного раствора. При достаточно больших степенях асимметрии x (больших молекулярных массах жесткоцепных молекул) отношение концентраций макромолекул в фазе изотропного и анизотропного растворов стремится к 1,56, а сами эти концентрации связаны с x простыми соотношениями:

$$v_2^{крит} = \frac{8}{x} \text{ и } v_2' = \frac{12,5}{x}.$$

Также очевидно, что чем длиннее жесткие цепи, тем при меньшей их концентрации в растворе начинается образование анизотропной фазы.

Выражение (VI-1) и зависимости рис. VI-2 справедливы для случая атермического смешения, когда между макромолекулами и растворителем нет специфических взаимодействий, т. е. параметр термодинамического взаимодействия χ_1 (константа Хаггинса) равен 0. Но состояние системы жесткоцепной полимер — растворитель резко изменяется, если параметр χ_1 не равен нулю. Общий вид фазовой диаграммы, теоретически предсказанный Флори для жестких стержней с $x=100$ и связывающий составы сосуществующих фаз и значения χ_1, представлен на рис. VI-3, *а*. Как видно, на диаграмме проявляются три области: *I* — изотропный раствор, *II* — гетерогенная двухфазная область сосуществования изотропного и анизотропного растворов, *III* — область существования только анизотропного раствора.

Так как параметр взаимодействия χ_1 связан с температурой, то диаграмму фазового состояния раствора жесткоцепного полимера в зависимости от его состава удобнее представлять в координатах температура — состав (рис. VI-3, *б*, *в*). Узкая область сосуществования двух фаз с повышением температуры (уменьшением χ_1) сужается и в принципе должна сходиться в точке, соответствующей гипотетической температуре перехода чистого полимера из изотропного в жидкокристаллическое состояние.

Образование областей с упорядоченным расположением макромолекул в растворе существенным образом зависит от жесткости их цепей: при отклонении конформации цепи от формы идеально жесткого стержня возрастают возможности их неупорядоченного

расположения и для перехода в мезофазу требуется более высокая концентрация макромолекул. Для гибкоцепных полимеров такой переход вообще невозможен, так как независимо от концентрации цепей в растворе вследствие их гибкости они сохраняют способность к изотропному расположению своих сегментов в растворе. Следовательно, должна существовать граница в жесткости (гибкости) цепей, ниже которой они не способны к образованию анизотропной фазы в растворе.

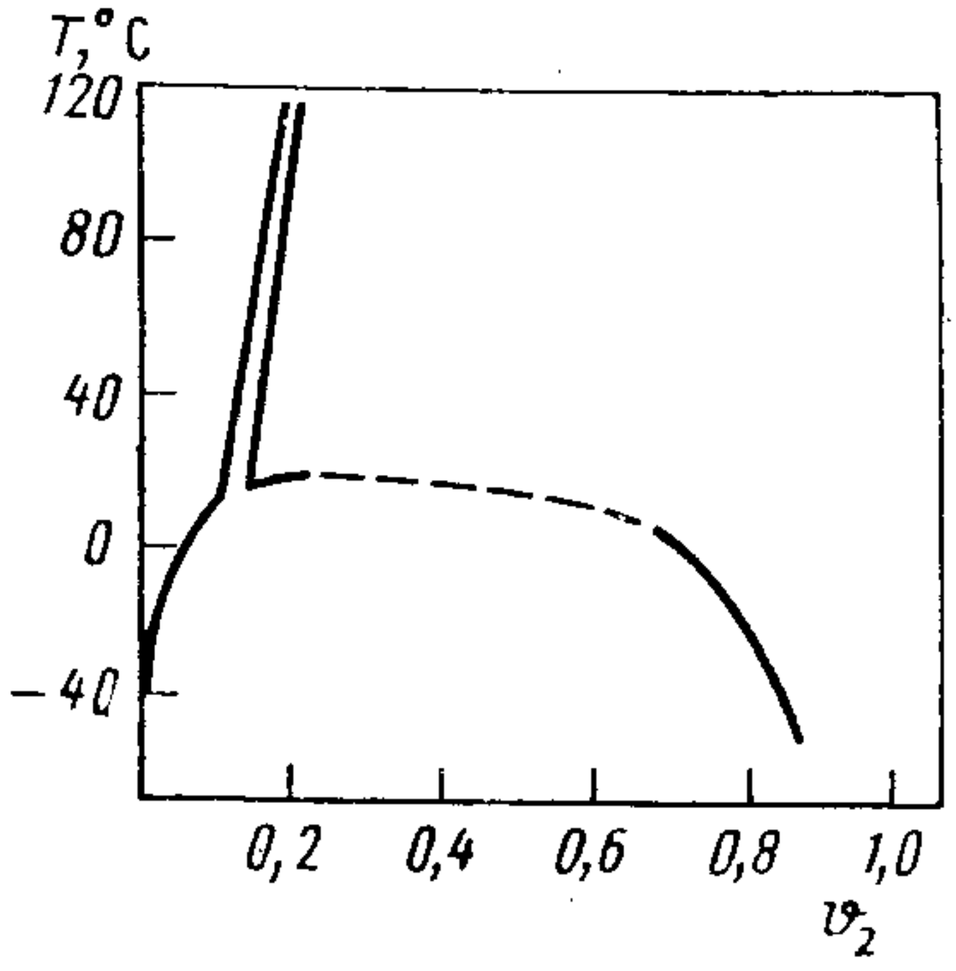


Рис. VI-4. Диаграмма фазового состояния системы поли-γ-бензил-*L*-глутамат — диметилформамид в координатах состав — температура (v_2 — концентрация полимера; пунктиром показана область недостоверных данных)

В дополнение к рассмотренным в гл. 4 критериям гибкости макромолекул (квадрат расстояния между концами цепи, квадрат радиуса инерции, сегмент Куна, персистентная длина цепи) Флори ввел еще один критерий — параметр равновесной изогнутости цепей f: для идеально жесткого стержня $f = 0$, для предельно гибкой цепи $f = 1$. В интервале f от 0 до 0,63 макромолекулы могут совершать переход в упорядоченное состояние, а при $f > 0{,}63$ — нет. Флори получил выражение, связывающее параметр f с квадратом расстояния между концами цепи $\bar{h}^2$ и длиной цепи при полном ее растяжении $h_{макс}$

$$\frac{\bar{h}^2}{h_{макс}} = l\frac{2-f}{f}, \qquad \text{(VI-2)}$$

где l — длина одного звена цепи.

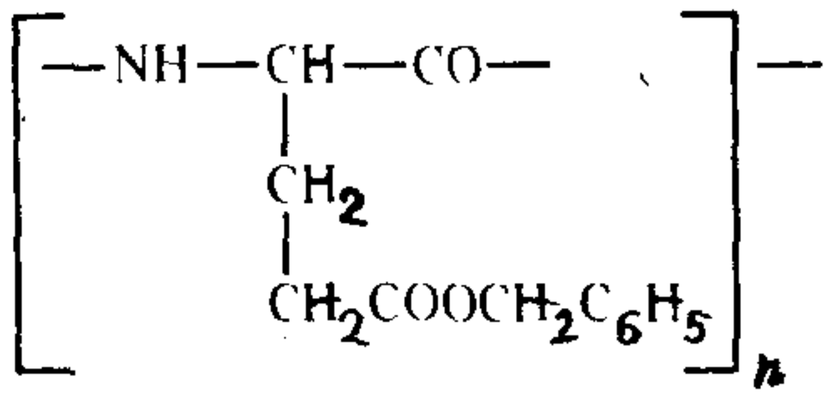
Для критического значения ($f_{крит} = 0{,}63$) получено

$$\left(\frac{\bar{h}^2}{h_{макс}}\right)_{крит} = 2{,}16l,$$

Согласно расчетам, все полимеры, невозмущенные конформации которых более вытянуты, чем у полистирола, должны предпочтительно находиться в упорядоченном состоянии (но ни один из виниловых полимеров не имеет более вытянутых конформаций макромолекул, чем полистирол). Однако производные целлюлозы достаточно жестки (для трибутирата и тринитрата целлюлозы f соответственно равно 0,140 и 0,074) и для них в определенных условиях (нагревание, набухание) возможен переход в анизотропное состояние, т. е. самоупорядочение.

Изложенные выше теоретические предпосылки Флори об упорядочении в растворах жесткоцепных полимеров в дальнейшем были подтверждены экспериментально. На рис. VI-4 приведена фа-

зовая диаграмма для раствора в диметилформамиде синтетического полипептида — поли-γ-бензил-*L*-глутамата:



Этот полимер в среде некоторых растворителей (в том числе и в диметилформамиде) приобретает конформацию жесткой α-спирали, стабилизированной внутримолекулярными водородными связями. Как видно, на рис. VI-4 диаграмма раствора поли-γ-бензил-*L*-глутамата хорошо соответствует теоретической диаграмме Флори (рис. VI-3, *б*).

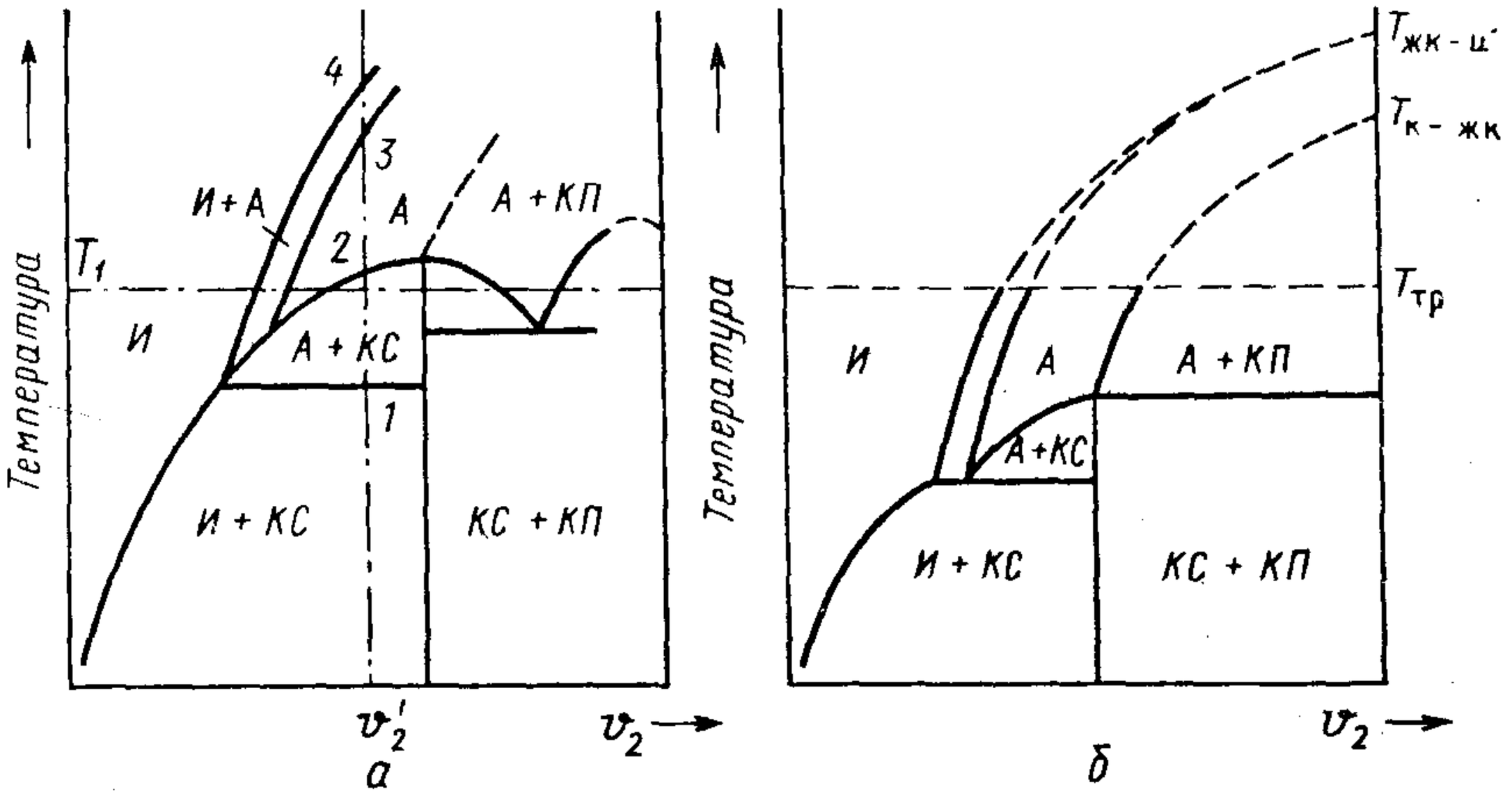


Рис. VI-5. Диаграммы фазового состояния системы поли-*п*-бензамид — серная кислота (*а*) и общий вид такой же диаграммы для системы ароматический полиамид параструктуры — растворитель (*б*)

Многообразие типов структурных образований обнаружено в растворе другого жесткоцепного полимера — поли-*п*-бензамида (рис. VI-5, *а*). Диаграмма этой системы совпадает с предсказаниями теории Флори, за исключением области пониженных температур и повышенных концентраций полимера, где в растворе возможно образование кристаллосольватов — кристаллических образований, сформированных из сольватированных растворителем макромолекул. Интересным является изменение состояния раствора с постоянной концентрацией полимера при различных температурах (вертикальная штрих-пунктирная линия на рис. VI-5, *а*). При нагревании раствора, в котором находятся в равновесии изотропная фаза и кристаллосольват, в точке *1* происходит переход изотропной час-

ти системы в анизотропную (макромолекулы упорядочиваются), а в точке *2* — распад кристаллосольвата с переходом всей системы в фазу анизотропного раствора. При дальнейшем нагревании (точка *3*) в анизотропном растворе появляется изотропная фаза; последующий переход в полностью изотропное состояние раствора может быть не достигнут из-за начинающегося термического разложения растворителя (или полимера), поэтому точка *4* для этого перехода поставлена условно.

Аналогично при постоянной температуре путем изменения концентрации поли-*п*-бензамида в серной кислоте также можно получить пять различных состояний системы (горизонтальная штрихпунктирная линия на рис. VI-5, *а*): изотропный раствор при малых концентрациях, двухфазную систему, изотропный и анизотропный растворы, чисто анизотропный раствор, его смесь с кристаллосольватом и, наконец, смесь последнего с кристаллическим полимером.

Уточненная общая диаграмма состояния системы ароматический жесткоцепной полиамид пара-структуры — растворитель (серная кислота или амидные растворители) показана на рис. VI-5, *б*. Ее отличительной особенностью является наличие предельной температуры химической и термической устойчивости полимера в данном растворителе (штриховая линия при $T_{тр}$). Выше $T_{тр}$ диаграмма практически не реализуется и ее ход в этой области гипотетичен, так же как и наличие гипотетических температур перехода кристаллический — жидкокристаллический полимер и ЖК-полимер — аморфный полимер.

Приведенные диаграммы (рис. VI-5) имеют важное практическое значение поскольку жесткоцепные полимеры имеют высокие температуры плавления или размягчения и их перерабатывают только из растворов. Поэтому концентрация раствора и температура его переработки во многом определяют механические свойства формуемых из него изделий, обычно пленок и волокон. Именно при переработке анизотропных растворов жесткоцепных полиамидов пара-структуры получают сверхвысокопрочные волокна, превосходящие по удельной прочности стальные в 5—6 раз. Эффект высокой прочности достигается предварительным согласованным расположением цепей в жидкокристаллическом растворе, ориентацией их в потоке вдоль оси формуемого волокна и фиксацией этого расположения при формировании волокна в осадительную ванну.

В отличие от низкомолекулярных жидких кристаллов тип образующихся в растворе жесткоцепного полимера мезофаз не всегда четко определен: учитывая полидисперсность синтетических жесткоцепных полимеров, можно считать для них более предпочтительным нематический тип лиотропных жидких кристаллов.

Образование в растворах жидкокристаллических структур с упорядоченным расположением макромолекул делает возможным переход системы в истинно кристаллическое состояние. Если упорядоченные цепи построены регулярно, то в них по характеру сое-

динения составных повторяющихся звеньев уже реализуется дальний одномерный порядок и создаются необходимые предпосылки для образования трехмерного порядка в расположении этих звеньев, т. е. к кристаллизации, фиксируемой методами структурного анализа. Такая возможность и показана на рис. VI-5, *б*; в фазе анизотропного раствора регулярно построенного жесткоцепного полимера наблюдается формирование фазы кристаллического полимера. Особенности кристаллизации полимеров и связь морфологических структур образующихся кристаллов с условиями процесса и гибкостью цепей рассмотрены ниже.

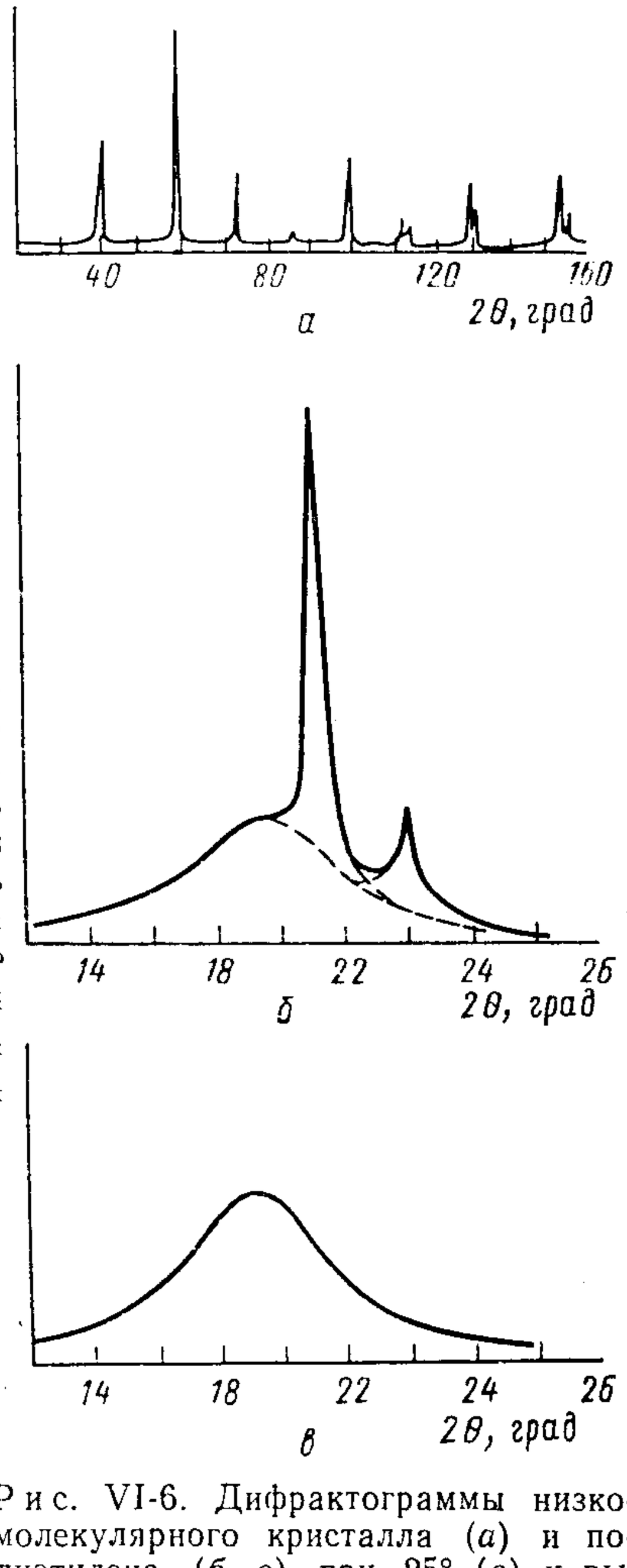


Рис. VI-6. Дифрактограммы низкомолекулярного кристалла (*а*) и полиэтилена (*б*, *в*) при 25° (*в*) и выше температуры плавления (*в*)

§ 4. Кристаллические полимеры

Большинство промышленных полимеров — полиолефины, полиамиды, полиэфиры — состоят из макромолекул высокой или средней гибкости (размер сегмента Куна до 5 нм — см. табл. I-7), характеризуются параметром равновесной изогнутости ($f > 0{,}63$) и не образуют вследствие этого жидкокристаллических структур в растворе, однако при регулярном построении цепей способны к кристаллизации из расплава или раствора. Если макромолекулы построены регулярно, т. е. составные повторяющиеся звенья соединены друг с другом в строго определенном порядке и с одинаково пространственной ориентацией боковых заместителей (стереорегулярные полимеры), то в этом случае уже реализуется дальний *одномерный порядок* в расположении звеньев и переход к трехмерному порядку легко осуществим при понижении температуры расплава или раствора. Образование дальнего трехмерного порядка в расположении составных звеньев цепей кристаллических полимеров определяют по данным структурного анализа, в частности методом дифракции рентгеновских лучей.

Дифракционные картины низкомолекулярных кристаллов и кристаллических полимеров существенно различаются (рис. VI-6): дифрактограммы полимеров характеризуются наличием более широких кристаллических рефлексов и присутствием так называемого аморфного гало — области диффузионного рассеяния рентгеновских лучей аморфными областями. Следовательно, одновременно с кристаллическими областями в кристаллизующихся полимерах присутствуют и аморфные участки, в которых составные звенья макромолекул располагаются в ближнем порядке. При этом в отличие от двухфазных низкомолекулярных систем (например, лед — вода) указанные две фазы в кристаллическом полимере разделить нельзя.

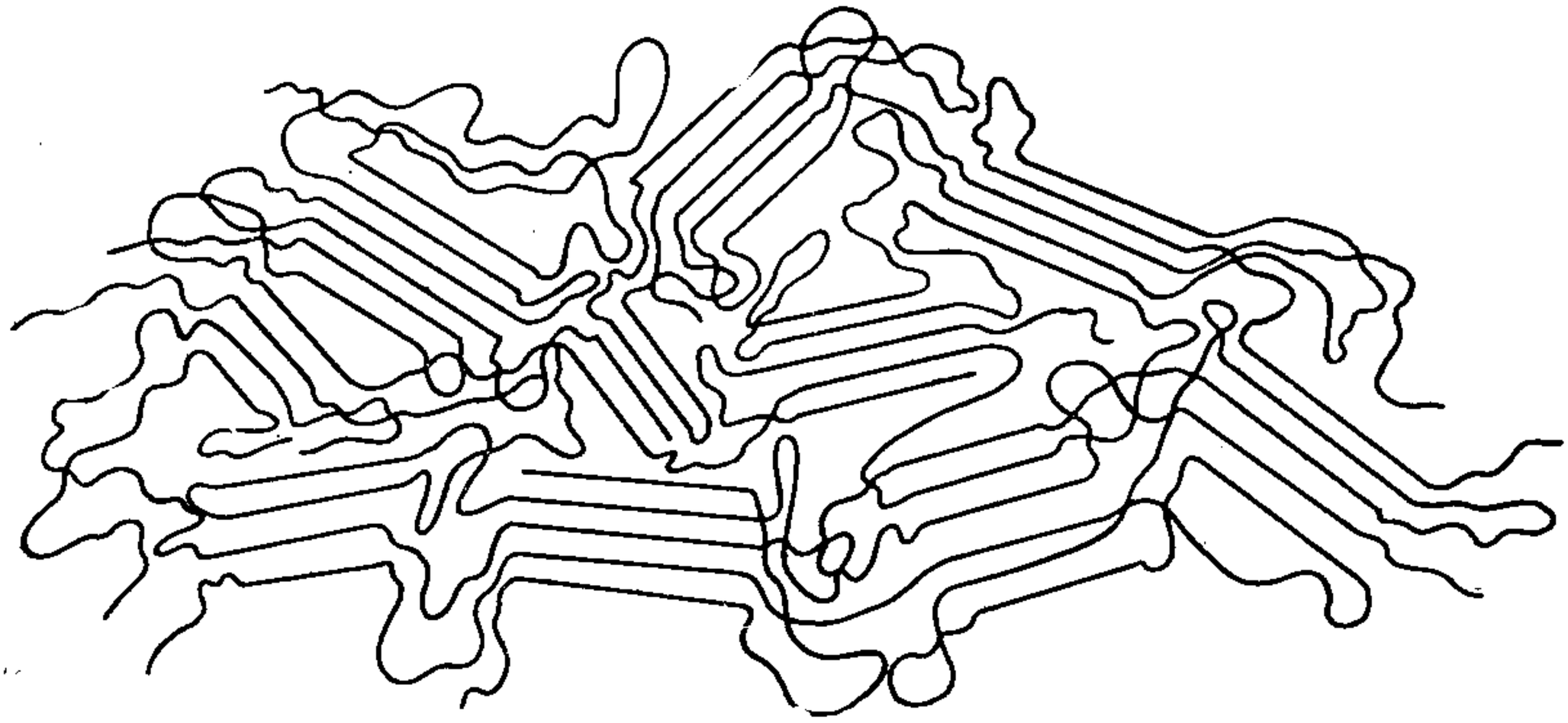


Рис. VI-7. Модель двухфазного строения кристаллического полимера (модель «бахромчатой мицеллы»)

Методом дифракции рентгеновских лучей под малыми углами были оценены размеры кристаллических областей — они оказались в пределах 5—25 нм, что значительно меньше, чем абсолютная длина одной цепи. Эти экспериментальные факты послужили основой для создания двухфазной модели кристаллического строения полимеров (рис. VI-7), в соответствии с которой каждая макромолекула может принимать участие в образовании нескольких кристаллических областей (их называют кристаллитами). В кристаллите все участки образующих его цепей располагаются согласованно в дальнем трехмерном порядке; за пределами кристаллитов звенья выходящих из них цепей располагаются в ближнем порядке. Каждая цепь может принимать участие в формировании нескольких кристаллитов, разупорядочиваясь в промежутках между ними. В противоположность первоначальному предположению о хаотическом перепутывании участков цепей в межкристаллитном пространстве в последующем приняли, что они располагаются здесь более или менее согласованно.

В 1958 г. А. Келлер, исследуя кристаллизацию полиэтилена из разбавленных растворов (0,01—0,1%) при температурах 80—100°, впервые получил крупные тонкие ромбовидной формы пластинчатые монокристаллы этого полимера. Несмотря на внешнее совершенство этих монокристаллов, их рентгенограммы были подобны приведенной на рис. VI-6, т. е. они содержали определенное количество аморфной фазы (до 30%). Было также найдено, что основные цепи макромолекул всегда располагаются в этих монокристаллах перпендикулярно большой плоскости монокристаллов, а

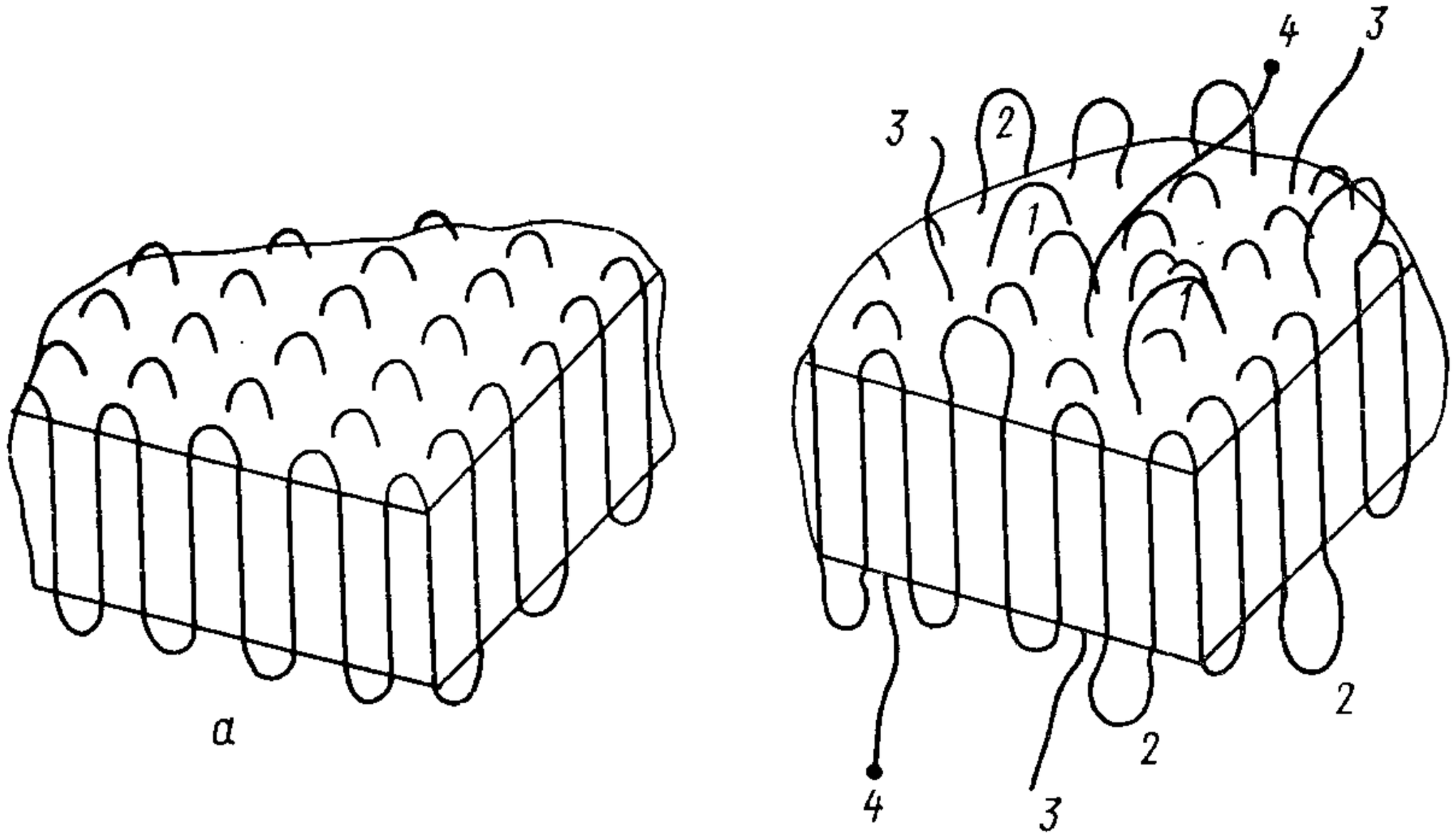


Рис. VI-8. Схематическое изображение первичных ламелей, образующихся в процессе кристаллизации гибкоцепных полимеров с регулярным (*а*) и нерегулярным складыванием макромолекул (*б*):
1 — нерегулярная складка; *2* — петля; *3* — проходные цепи, соединяющие ламели; *4* — концы цепей

размеры составляющих их первичных кристаллитов те же 10—20 нм. Исходя из этих экспериментальных фактов, подтвержденных и на примере других кристаллических гибкоцепных полимеров, было предложено складчатое строение первичных кристаллов. Кристаллизация происходит со складыванием макромолекул и образованием первичных микропластинок (ламелей), схематически показанных на рис. VI-8, *а* и меющих толщину порядка 10—20 нм. Характерной особенностью первичных ламелей является то, что каждая цепь, складываясь путем изгибания на 180°, многократно входит и выходит из ламели, при этом в местах изгиба (складках) порядок в расположении составных звеньев нарушается. Поэтому нижняя и верхняя поверхности ламелей, на которых находятся складчатые участки макромолекул, относятся к аморфной фазе. Наряду с регулярным складыванием (место выхода цепи из ламели расположено рядом с местом ее нового входа в ламель) возможно и нерегулярное складывание, когда цепи входят в ламель

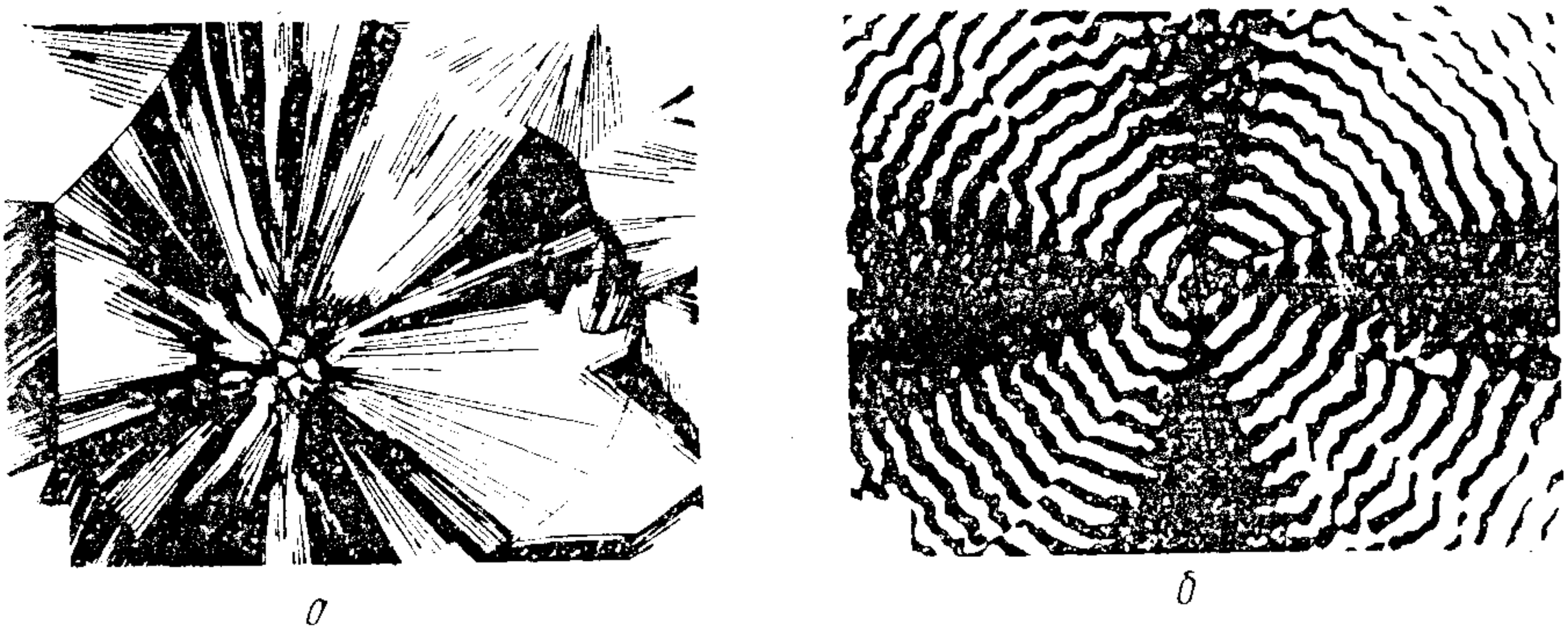
в более удаленных от точки выхода местах, что увеличивает размер складок (образование петель) и повышает долю аморфной фазы. Более длинные складки (петли) могут образовываться и при регулярном складывании, особенно при наличии в рядом расположенных участках цепей дефектных звеньев, нарушающих кристалличность и «выталкиваемых» во внекристаллическую зону поверхностных складок и петель.

Часть цепей, выйдя из ламели, может в нее не вернуться, а примет участие в образовании другой ламели — таким путем образуются так называемые проходные участки цепей, соединяющие ламели между собой и также входящие в аморфную прослойку между ними. На основании экспериментальных исследований и расчетов установлено, что среднее число элементарных звеньев, приходящихся на одну складку или петлю, для полиэтилена составляет около *9*, а для кристаллизующегося изотактического полистирола — примерно 37. Толщина каждого поверхностного слоя первичных ламелей полиэтилена составляет около 2,5 нм; следовательно, два неупорядоченных слоя общей толщиной ~ 5 нм приходятся на упорядоченную часть ламели толщиной 10—20 нм. В межламелярном пространстве, образующем аморфную часть кристаллического полимера со складчатыми цепями, размещаются также концы макромолекул (они отличаются по химическому строению со составного повторяющегося звена), дефектные и аномальные звенья с прилегающими к ним нормальными участками, места разветвлений, а также не вошедшие в ламели отдельные макромолекулы, особенно олигомерные. Дефекты структуры могут присутствовать и внутри ламелей — это петли недостаточно хорошо уложенных участков цепей, оказавшиеся внутри аномальные звенья и концы и другие дефекты, характерные и для реальных низкомолекулярных кристаллов.

Причины складывания макромолекул при кристаллизации чисто энергетические: кристаллическая фаза отделена от аморфной поверхностью раздела и характеризуется определенной поверхностной энергией. Первичная ламель, «собранная» из какого-то числа сложенных цепей, имеет на несколько порядков меньшую поверхность, чем кристаллический агрегат из такого же числа полностью вытянутых цепей, и, следовательно, имеет меньшую поверхностную энергию. Правда, в местах изгибания цепей порядок в расположении звеньев нарушается и на это затрачивается определенная энергия, однако потери энергии на образование складок оказываются значительно меньшими, чем выигрыш в поверхностной энергии системы в результате складывания цепей.

Дальнейшее уменьшение поверхностной энергии системы при кристаллизации достигается агрегацией первичных ламелей, приводящей к формированию различных морфологических (*надмолекулярных*) структур. Наиболее совершенными из них являются впервые полученные Келлером пластинчатые монокристаллы полиэтилена. Впоследствии при кристаллизации из разбавленных раст-

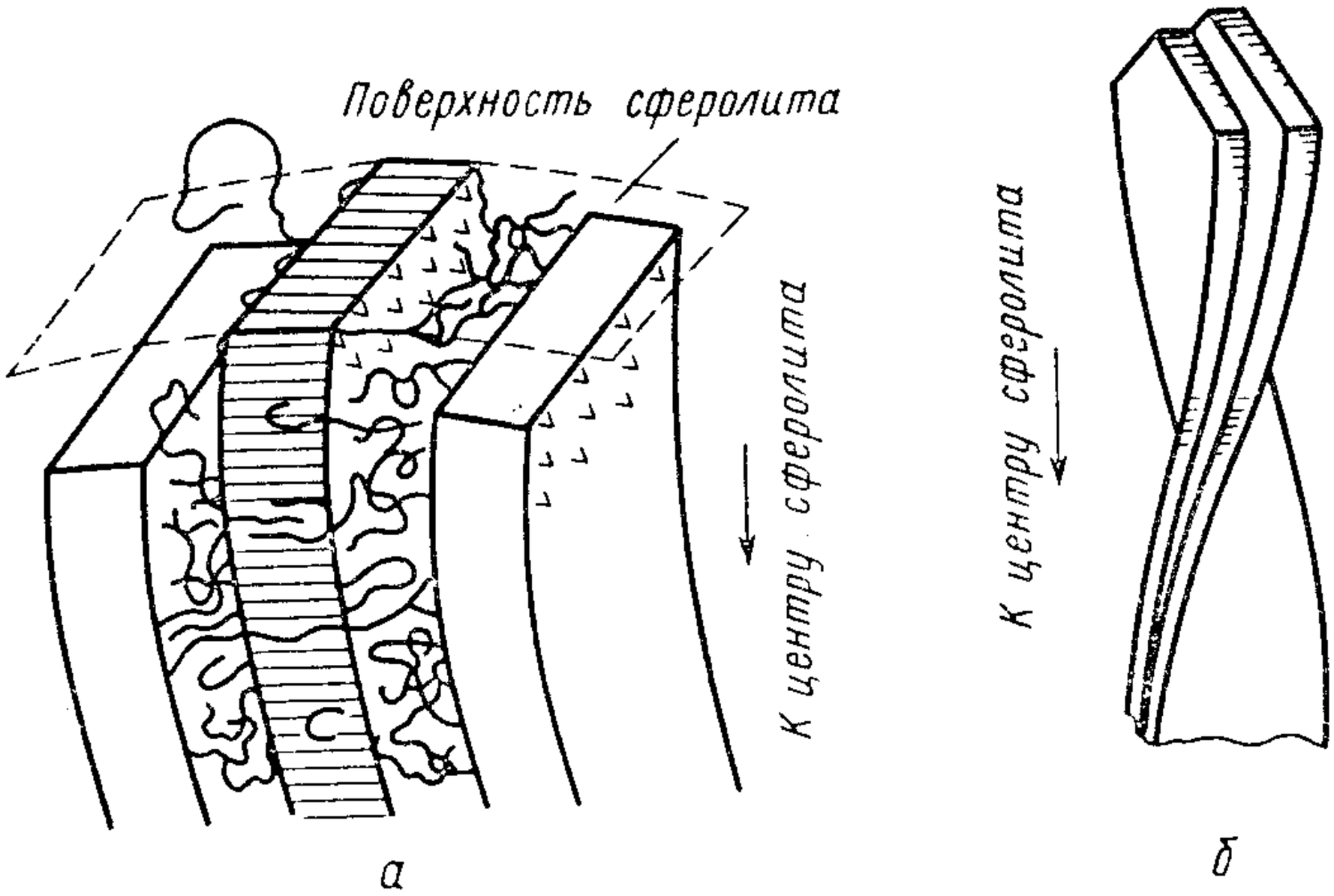
воров были выделены и охарактеризованы пластинчатые монокристаллы и других гибкоцепных регулярно построенных полимеров — полиамидов, простых и сложных полиэфиров, политетрафторэтилена и др.



а *б*

Рис. VI-9. Микрофотографии сферолитов, образующихся при кристаллизации из расплава полиэтилена (*а*) и полипропилена (*б*):
а — кольцевой; *б* — радиальный сферолиты

Пластинчатые монокристаллы обычно образуются из первичных ламелей, у которых длина и ширина значительно превышают толщину, определяемую длиной одной складки (10—20 нм). Если же длина ламелей значительно больше ширины, то основной морфологической структурой могут стать тонкие протяженные нитевидные образования — так называемые микрофибриллы. Главные цепи макромолекул в таких микрофибриллах расположены перпен-



а *б*

Рис. VI-10. Схематическое изображение расположения ламелей вдоль радиуса сферолита:
а — без спирального закручивания; *б* — со спиральным закручиванием

дикулярно их протяженной оси, а первичные ламели могут спирально закручиваться вокруг этой оси.

Необходимо отметить, что в условиях одноосных механических нагрузок или при кристаллизации под действием одноосного нагружения возможен переход к фибриллам с ориентацией складок параллельно оси фибриллы. Фибриллы с параллельным их осям расположением цепей образуются также из кристаллизующихся жесткоцепных полимеров, макромолекулы которых не могут складываться.

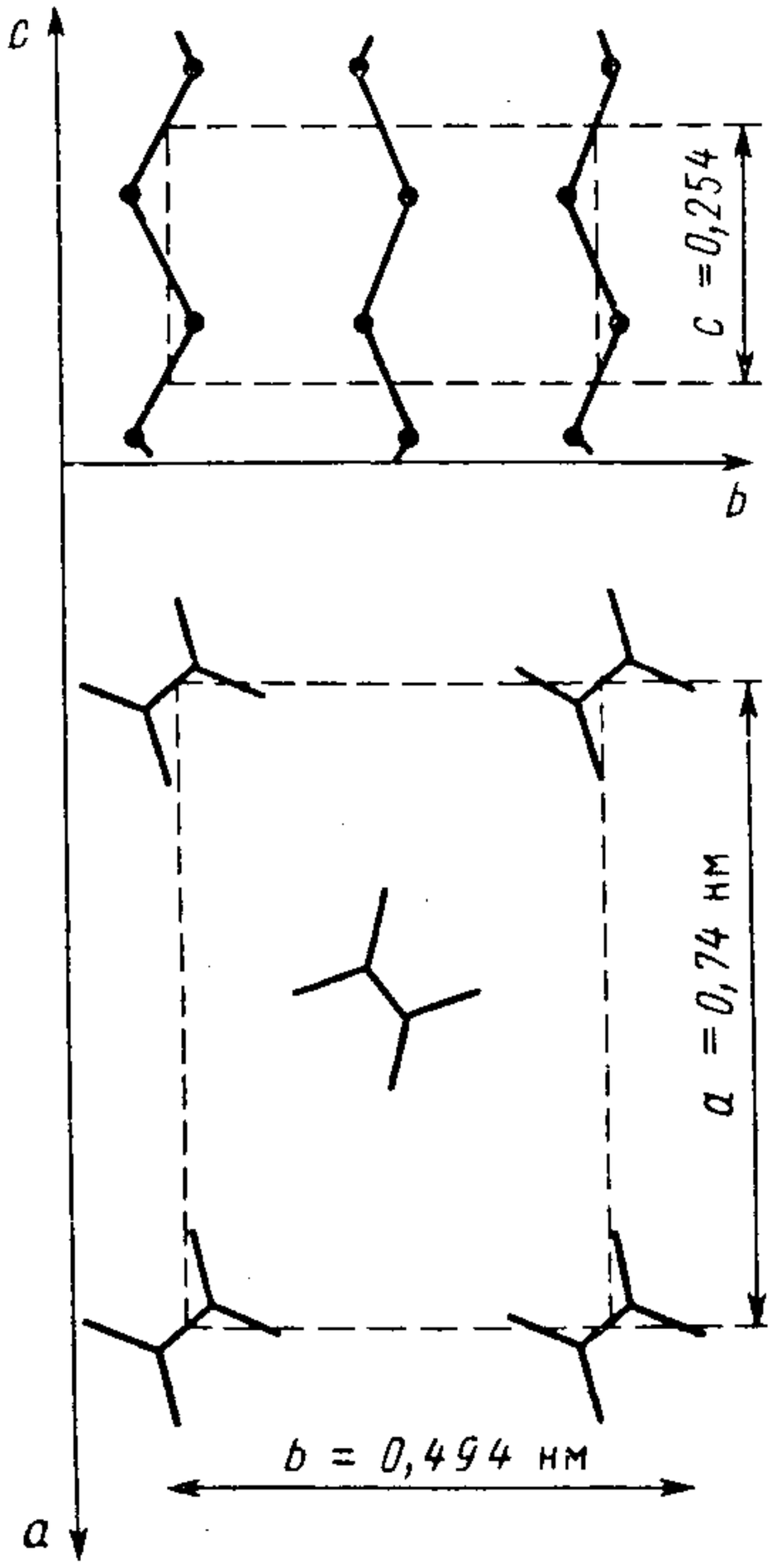


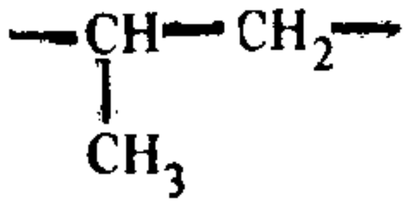
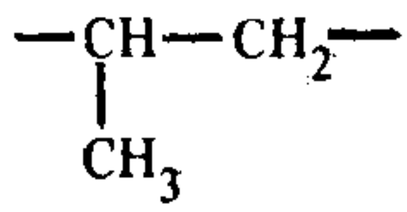
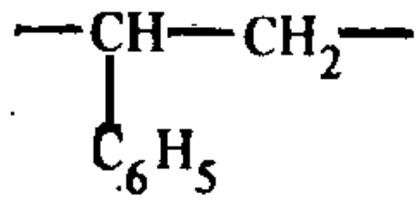
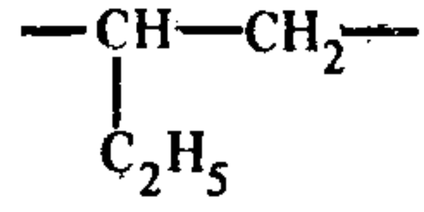
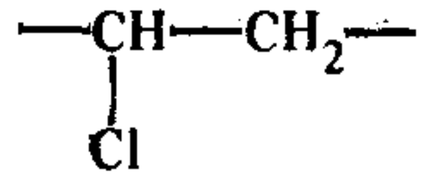
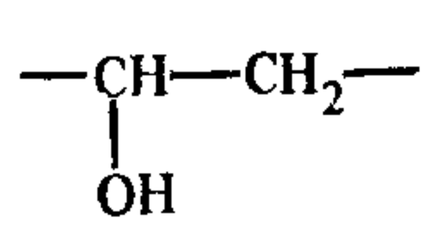
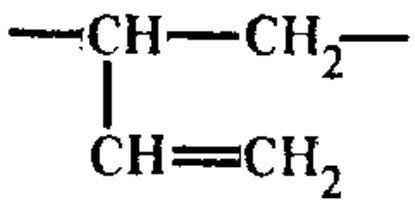
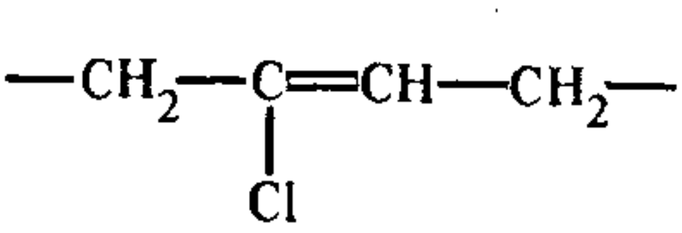
Рис. V-11. Кристаллическая решетка полиэтилена (ось *c* перпендикулярна плоскости *a*—*b*)

Однако для большинства кристаллизующихся из расплава и растворов промышленных гибкоцепных полимеров характерна сферолитная морфология. Сферолит — это агрегат кристаллитов, ориентированных относительно общего центра (рис. VI-9); как правило, это образования объемной (сферической) или плоской (кольцевой) формы с диаметром от нескольких микрометров до 1 см. Особенностью сферолитов является такое расположение в них первичных ламелей, что главные цепи макромолекул всегда оказываются перпендикулярными радиусу сферолита (рис. VI-10). Как покагают, сферолиты образованы расходящимися из общего центра микрофибриллярными (игольчатыми) кристаллами, при этом в случае спирально закрученных вокруг осей микрофибрилл образуются кольцевые сферолиты, а из незакрученных — радиальные.

Независимо от того, какой тип морфологических структур образуется при кристаллизации полимера — пластинчатые кристаллы или сферолиты, содержание аморфной фазы при этом может колебаться в пределах 20—80%. На практике чаще пользуются понятием степень кристалличности — массовой долей кристаллической фазы в полимере. Степень кристалличности определяют по данным рентгеноструктурного анализа, калориметрии, ИК-спектроскопии (по соотношению интенсивностей характеристических полос, отвечающих колебаниям связей в аморфной и кристаллической фазах), дилатометрии и другими методами. В некоторых полимерах степень кристалличности может быть даже ниже 20%; так,

натуральный каучук кристаллизуется на 10—15% и лишь после нескольких лет хранения она повышается до 25% за счет дополнительной кристаллизации части аморфной фазы.

Таблица VI-5. Параметры кристаллической решетки некоторых полимеров

Полимер	Повторяющийся мотив	Число мотивов в ячейке	Параметры решетки ($a \times b \times c$)·10, нм
Полиэтилен	$-CH_2-$	4	7,42×4,94×2,54
Политетрафторэтилен	$-CF_2-$	4	8,09×2,53×4,79
Полипропилен (изотактический)		12	6,66×20,78×6,49
Полипропилен (синдиотактический)		8	14,50×5,60×7,40
Полистирол (изотактический)		18	21,9×21,9×6,65
Полибутен-1		44	14,85×14,85×20,6
Поливинилхлорид (синдиотактический)		4	10,4×5,3×5,1
Поливиниловый спирт		2	7,81×2,51×5,51
Полиизобутилен	$-(CH_3)_2-CH_2-$	16	6,94×11,96×18,63
цис-Полибутадиен-1,4	$-CH_2CH=CH-CH_2-$	4	4,60×9,50×8,60
транс-Полибутадиен-1,4	То же	4	8,63×9,11×4,83
Изотактический 1,2-полибутадиен		18	17,3×17,3×6,5
транс-Поли-2-хлорбутадиен-1,4		4	8,84×10,24×4,79

Параметры кристаллической решетки, определяемые по данным рентгеноструктурного анализа, также не зависят от характера морфологии кристаллического полимера, а определяются только строением элементарного звена и конфигурацией цепи (плоский

транс-зигзаг, как у полиэтилена, — рис. VI-11 или спиральные конформации различных типов в случае регулярных виниловых полимеров — табл. I-6). Характер соединения звеньев в регулярно построенной цепи существенным образом сказывается на параметрах решетки кристалла (табл. VI-5), что легко обнаружить из сопоставления изотактического и синдиотактического полипропилена или различных конфигураций макромолекул полибутадиена. Следует также отметить, что во всех случаях ось основной цепи макромолекулы (вернее ось спирали, которую она образует) совпадает с осью *c* элементарной кристаллографической решетки.

Таблица VI-6. Взаимосвязь температур максимальной скорости кристаллизации и температур плавления некоторых полимеров

Полимер	Температура, К		Полупериод кристаллизации *
	максимальной скорости кристаллизации	плавления	
Натуральный каучук	249	303	2,5 ч
Полиэтилентерефталат	453	537	40 с
Полиэтиленадипинат	271	332	3 мин
Изотактический полистирол	457	508	—
Полигексаметиленадипамид	423	537	5 с
Изотактический полипропилен	348	453	—

* Время, в течение которого полимер кристаллизуется на 50% при максимальной скорости кристаллизации.

§ 5. Кинетика и особенности кристаллизации полимеров

Длинноцепочечная природа регулярных полимерных молекул предопределяет ряд специфических особенностей как процесса кристаллизации, так и свойств образующихся кристаллических полимеров.

Прежде всего для полимеров характерно несовпадение температур максимальной скорости кристаллизации и плавления образовавшихся кристаллов (в случае переходов низкомолекулярная жидкость — кристалл эти температуры, как правило, совпадают, а если различаются, то незначительно). Как видно из табл. VI-6, температуры кристаллизации оказываются на 15—25% ниже температур плавления (при измерении их в градусах Кельвина).

Общая скорость кристаллизации определяется скоростью образования центров кристаллизации (зародышей новой фазы) и скоростью их роста. Зависимости этих скоростей от температуры имеют экстремальный характер, причем максимумы кривых не совпадают (рис. VI-12). При температуре, близкой к температуре плавления, практически отсутствуют центры кристаллизации, по-

этому кристаллизация не идет. При сильно пониженных температурах высока вязкость системы, мала подвижность сегментов и скорость роста имеющихся в системе зародышей новой фазы ничтожна. Лишь при оптимальном соотношении концентрации зародышей и скорости их роста достигается максимальная скорость образования кристаллической фазы.

Кинетика кристаллизации полимеров. В основе кинетического анализа кристаллизации полимеров лежит допущение о том, что при охлаждении ниже температуры плавления в произвольных точках объема возникают зародыши новой фазы (гомогенная нуклеация): они могут образоваться мгновенно и их число не будет изменяться (мгновенное зародышеобразование) или их возникновение происходит во время всего процесса с постоянной скоростью (спорадическое зародышеобразование). В первом случае число зародышей не зависит от времени, а во втором — изменяется по закону $m = Nt$, где m — число зародышей в единице объема в момент времени t; N — скорость зародышеобразования.

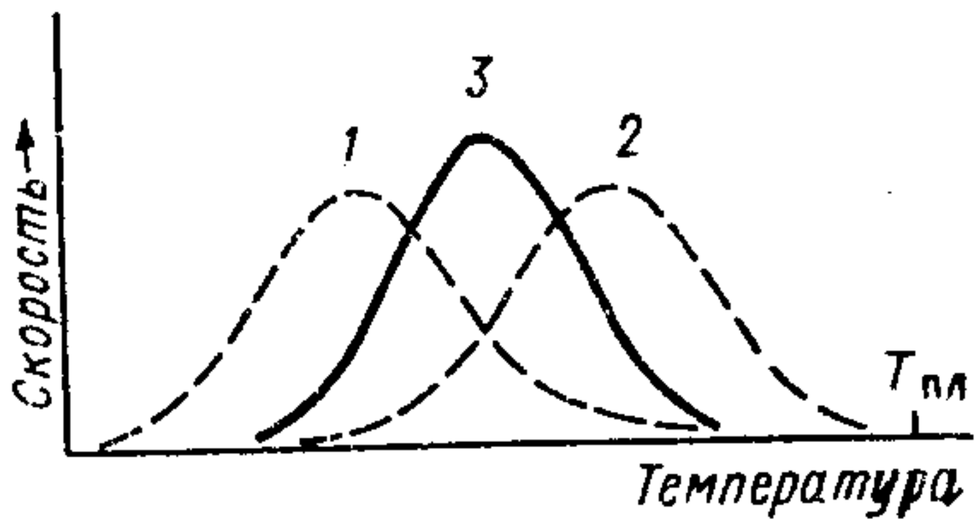


Рис. VI-12. Температурная зависимость скорости образования центров кристаллизации (*1*), скорости их роста (*2*) и общей скорости кристаллизации (*3*)

Далее принято, что рост зародышей может быть одномерным, двухмерным и трехмерным, при этом образуются соответственно стержни, диски и сферы. В конечном счете растущие элементы сталкиваются, в местах соприкосновения рост прекращается и вся масса превращается в новую фазу. Линейные размеры растущих кристаллических образований увеличиваются во времени; обычно полагают, что $r = Gt$, где r — линейный размер растущей частицы, например радиус сферолита; G — скорость роста.

На основе анализа процесса кристаллизации на базе общей теории кинетики фазовых превращений низкомолекулярных веществ с учетом специфики полимерных систем получили следующее выражение (уравнение Аврами — Колмогорова):

$$1 - \alpha = e^{-Zt^n},$$

где α — степень кристалличности $\left(\alpha = \frac{W_{кр}}{W_{общ}}, W_{кр}\right.$ — масса кристаллической фазы, $W_{общ}$ — общая масса образца полимера); n — показатель Аврами, который может принимать значения от 1 до 4; Z — константа кристаллизации, зависящая от свойств кристаллизующегося полимера $\left(Z = \frac{\pi N G^3 \rho_{кр}}{3\rho_a}\right.$, где ρ_a и $\rho_{кр}$ — плотность аморфной и кристаллической фаз соответственно).

Определяя экспериментально зависимость степени кристалличности от времени, представляют их в двойных логарифмических координатах $\ln[-\ln(1-\alpha)]-\ln t$ и получают прямую линию: по углу ее наклона находят показатель Аврами n; по величине отрезка, отсекаемого этой прямой на ординате, определяют константу Z.

Показатель Аврами дает качественную информацию о природе процессов зародышеобразования и роста; он выражается суммой числа измерений, по которым происходит рост кристаллов, и показателя временной зависимости процессов зародышеобразования.

Таблица VI-7. Показатели Аврами n для различных типов роста и гомогенного зародышеобразования

Число измерений роста кристаллов (a)	Зародышеобразование (b)*	$n=a+b$	Характер растущих кристаллических образований
3	1	4	Рост сферолитов из спорадических зародышей
3	0	3	Рост сферолитов из мгновенно образующихся зародышей
2	1	3	Рост дисковидных образований из спорадических зародышей
2	0	2	Рост дисковидных образований из мгновенно образующихся зародышей
1	1	2	Рост стержневидных образований из спорадических зародышей
1	0	1	Рост стержневидных образований из мгновеннообразующихся зародышей

* Для мгновенного зародышеобразования $b=0$, для спорадического $b=1$.

Последняя величина равна или 0 (мгновенное зародышеобразование), или 1 (концентрация зародышей линейно возрастает во времени — спорадическое зародышеобразование). В табл. VI-7 приведены показатели Аврами для различных типов зародышеобразования и роста кристаллов в случае гомогенной нуклеации. Если в системе имеются гетерогенные неоднородности (примеси, включения), являющиеся центрами кристаллизации, то n могут быть дробными в пределах от 3 до 4 для трехмерного роста кристаллических образований, от 2 до 3 для двухмерного и от 1 до 2 для одномерного.

Константа Z, являясь функцией скоростей зародышеобразования и роста кристаллов, в принципе может служить для количественной проверки процесса кристаллизации, если удается определить параметры N и G с помощью независимых микроскопических исследований.

Особенности процессов кристаллизации полимеров. В отличие от процессов кристаллизации низкомолекулярных жидкостей аналогичные переходы в полимерах протекают со значительно меньшей скоростью и в существенной степени зависят от степени переохлаждения (рис. VI-13), причем особенно сильно при кристаллизации из разбавленного раствора. При более высокой температуре

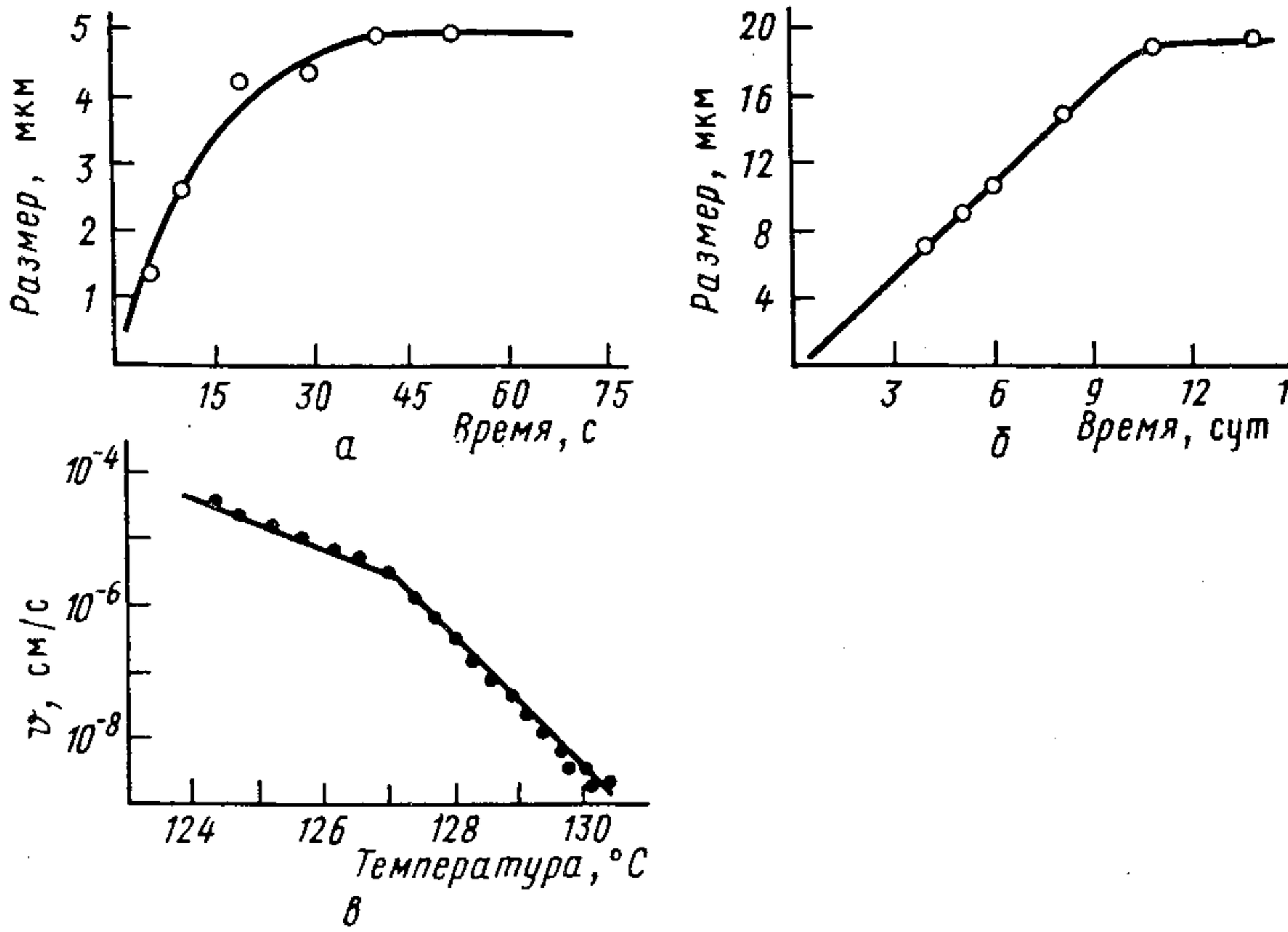


Рис. VI-13. Увеличение размеров кристаллов полиэтилена при кристаллизации из 0,01%-ного раствора в ксилоле при 80° (*а*) и 90° (*б*), а также изменение скорости роста кристаллов полиэтилена из расплава с температурой (*в*). Равновесная температура плавления полиэтилена 137—140°

кристаллизации общая скорость роста кристаллов существенно ниже (процесс идет несколько суток — рис. VI-13, *б*), однако размеры кристаллов оказываются больше, так как процесс осуществляется на небольшом количестве центров кристаллизации. При пониженных температурах, когда выше концентрация зародышей, осуществляется рост большого числа кристаллов, но они оказываются более мелкими и менее совершенными..

Условия кристаллизации влияют не только на скорость этого перехода, но и на характер образующихся кристаллических структур. Так, при повышении температуры кристаллизации полиэтилена из расплава наблюдается утолщение первичных ламелей, особенно значительное при повышенных давлениях (рис. VI-14). Естественно, что повышение толщины ламелей приводит к росту степени кристалличности, так как увеличивает долю упорядоченной фазы. В 1964 — 1969 гг. кристаллизацией расплава полиэтилена при 220° и давлении до 5000 атм Вундерлиху удалось получить кристаллы по-

лиэтилена с полностью вытянутыми цепями и степенью кристалличности более 95%. Ламели с полностью вытянутыми цепями образуются также при кристаллизации из расплава полихлортрифторэтилена (под давлением менее 1000 атм), а также медленной крис-

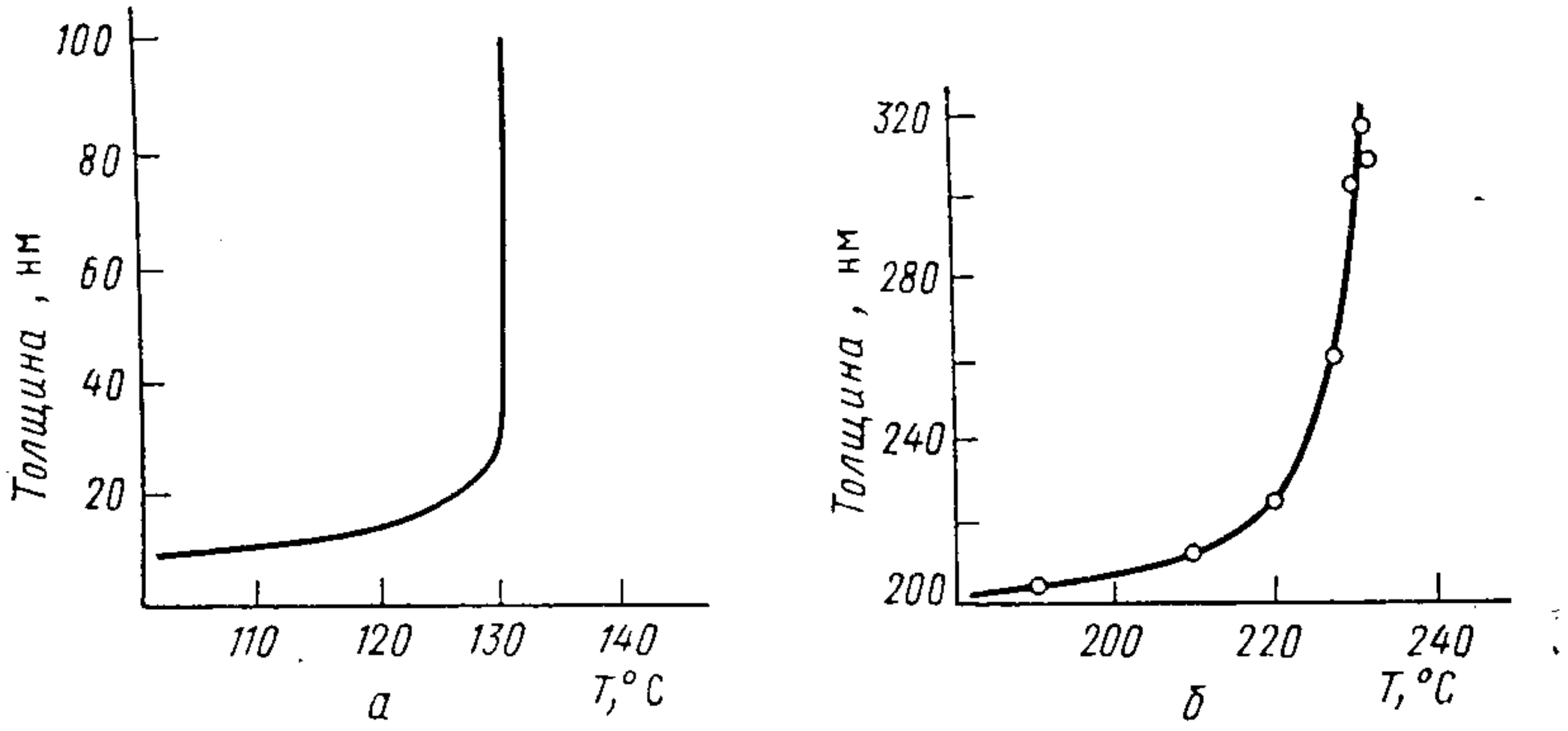


Рис. VI-14. Зависимость толщины ламелей полиэтилена от температуры кристаллизации из расплава при обычном давлении (*а*) и при 5000 атм (*б*)

таллизацией из расплава полимерного селена и политетрафторэтилена без давления. Толщина ламелей, образованных вытянутыми цепями полиэтилена, зависит от его молекулярной массы и может достигать 3 мкм.

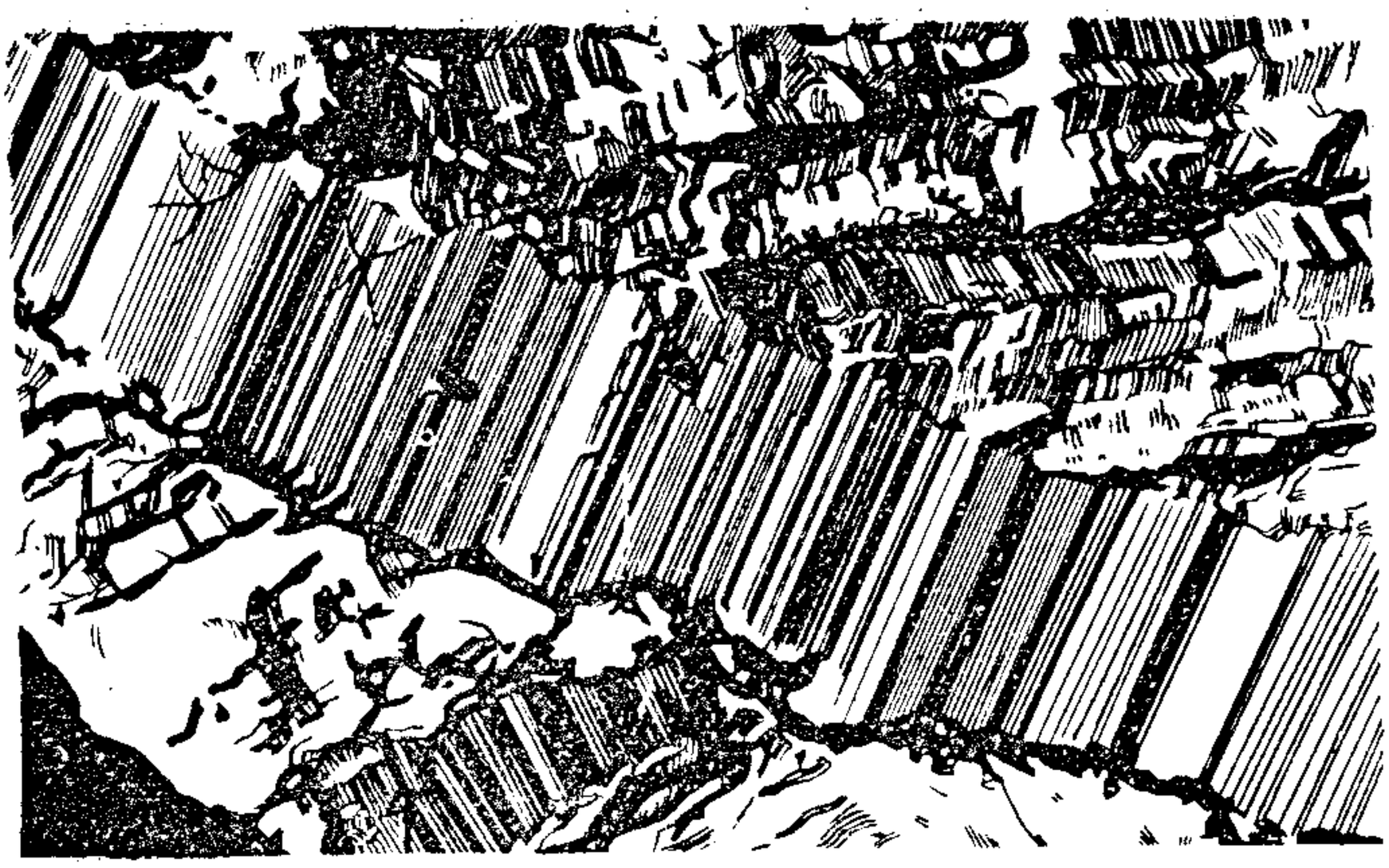


Рис. VI-15. Схематическое изображение ламелей из вытянутых макромолекул полиэтилена (по Вундерлиху)

Схематическое изображение ламелей из полностью вытянутых цепей полиэтилена показано на рис. VI-15. Образование ламелей из полностью вытянутых макромолекул существенно изменяет и свой-

ства полимеров, они становятся более хрупкими, вместе со степенью кристалличности у них повышается плотность, что видно на примере приведенных ниже данных для разных видов полиэтилена:

Образец ПЭ . . .	Линейный полиэтилен с $M=550$ тыс.	Промышленный полиэтилен высокой плотности	Полиэтилен с полностью вытянутыми цепями
Степень кристалличности *, % .	65 (72)	66 (68)	98
Плотность, г/см *	0,948 (0,958)	0,946 (0,953)	0,996

* В скобках — после вытяжки на 1300%.

Увеличение толщины ламелей с повышением температуры и давления характерно не для всех полимеров (например, этот эффект отсутствует для полипропилена, полиоксиметилена и др.). Аналогично повышение давления до 5000 атм при кристаллизации полиэтилена из раствора практически не сказывается на толщине образующихся первичных ламелей (13—15 нм).

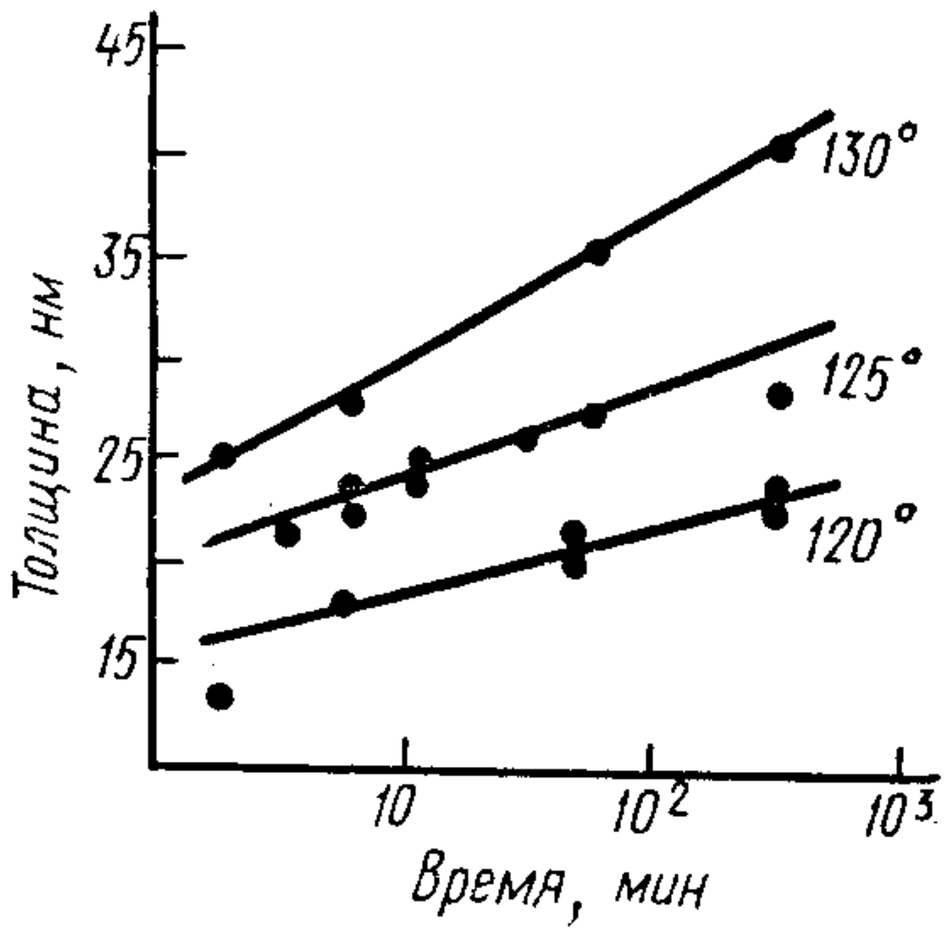


Рис. VI-16. Зависимость толщины ламелей полиэтилена от времени выдержки при различных температурах (отжиг)

Размер складок (толщина ламелей) может также изменяться в зависимости от длительности выдержки предварительно закристаллизованного полимера при температурах, близких к равновесной температуре плавления (рис. VI-16), т. е. при так называемом отжиге. К повышению толщины ламелей или даже полному исключению складывания цепей приводит кристаллизация под действием одноосных механических нагрузок, т. е. с вытяжкой полимера. При растяжении участки макромолекул ориентируются в определенном направлении, располагаются упорядоченно, что облегчает последующую кристаллизацию, а также повышает степень кристалличности и плотность.

Образование кристаллитов с полностью вытянутыми цепями наблюдается и в тех случаях, когда кристаллизация происходит непосредственно в процессе полимеризации. Это особенно характерно для процессов полимеризации в твердой фазе, а также для некоторых случаев эмульсионной и суспензионной полимеризации. Например, при эмульсионной полимеризации тетрафторэтилена происходит образование фибриллярных кристаллитов с диаметром поперечного сечения фибриллы около 50 нм и укладкой цепей параллельно оси фибриллы без складывания. Стремясь в положение с минимальным значением поверхностной энергии, фибриллы сворачиваются в

компактные глобулярные частицы диаметром около 0,2 мкм, причем это изгибание сразу всей фибриллы, происходящее за счет деформаций валентных углов и длин связей, не нарушает порядка в расположении составных звеньев, о чем свидетельствует близкая к 100% степень кристалличности синтезированного эмульсионной полимеризацией политетрафторэтилена. Характерно, что молекулярная масса политетрафторэтилена при этом соответствует абсолютной длине цепей 2—3 мкм.

Кристаллиты фибриллярного типа с полностью выпрямленными цепями образуются также при твердофазной полимеризации триоксана (синтез полиоксиметилена) или ε-капроамида (получение поли-ε-капроамида).

Самый эффективный путь исключения складывания макромолекул при кристаллизации — это повышение их жесткости; регулярно построенные жесткоцепные полимеры кристаллизуются без складывания макромолекул с образованием стержневидных (фибриллярных) кристаллов с укладкой цепей параллельно оси фибриллы.

§ 6. Некоторые особенности свойств кристаллических полимеров

Если низкомолекулярные кристаллы имеют строго определенную температуру плавления, не зависящую от условий кристаллизации, для кристаллических полимеров температура их перехода в аморфное состояние существенно зависит от того, при каких температуре и давлении и в течение какого времени шла кристаллизация. Кроме того, плавление полимерных кристаллических тел происходит в интервале температур, достигающем в ряде случаев десятков градусов. Термодинамическое описание фазового перехода первого рода для однокомпонентной системы, каковым будем считать и плавление кристаллического полимера, при постоянном давлении сводится к тому, что температура этого перехода не зависит от относительного содержания находящихся в равновесии фаз; плавление непрерывно, а температура плавления является характеристической величиной и выражается формулой $T_{пл} = \Delta H_{пл}/\Delta S_{пл}$, где $\Delta H_{пл}$ и $\Delta S_{пл}$ — изменение энтальпии и энтропии при плавлении.

Наличие интервала плавления и его изменение в зависимости от условий кристаллизации, как это видно на примере натурального каучука (рис. VI-17), свидетельствует о том, что разные кристаллиты имеют отличающиеся друг от друга энтальпии плавления. Действительно, как следует из вышеизложенного, в кристаллическом полимере могут сформироваться различные надмолекулярные структуры: пластинчатые образования или сферолиты больших или меньших размеров, фибриллярные кристаллы. Все они имеют различную удельную поверхность: меньшие по размерам

частицы обладают большей поверхностной энергией и будут плавиться при более низкой температуре. Разная температура плавления различных образований связана также с их дефектностью и наличием внутренних напряжений, особенно заметных при кристаллизации из расплава. Высокая вязкость расплава обусловливает неравномерность охлаждения массы расплава, что приводит к неравномерной скорости кристаллизации и возникновению различных по размеру и степени совершенства структур. Кристаллиты, возникающие на поздних стадиях, не имеют возможности свободного роста из-за стерических препятствий уже образовавшихся элементов новой фазы — это также увеличивает число дефектов кристаллической структуры. Все эти факторы особенно ощутимы при более низких температурах кристаллизации — в результате наблюдается значительное расширение интервала плавления (рис. VI-17). Наоборот, чем ближе температура кристаллизации к равновесной температуре плавления, тем медленнее идет кристаллизация, возникает меньше дефектов в структуре образующихся кристаллитов, они оказываются более совершенными по структуре и однороднее по размеру, тем более сужается и одновременно повышается интервал плавления.

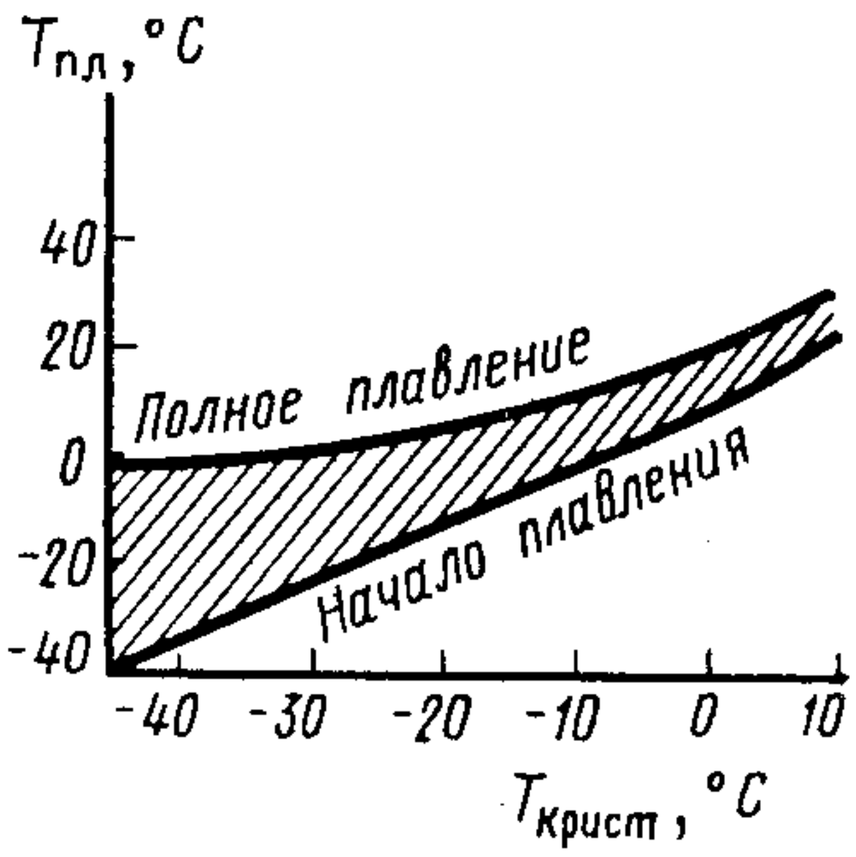


Рис. VI-17. Зависимость интервала плавления натурального каучука от температуры его кристаллизации

Экспериментально температуры плавления кристаллических полимеров определяют калориметрически, дилатометрически (по изменению удельного объема), по данным дифференциального термического анализа (ДТА); при этом за температуру плавления принимают середину интервала плавления, положение экстремума на кривой ДТА или точки перегиба на кривой скачка теплоемкости. В табл. VI-8 сопоставлены температуры плавления некоторых полимеров, а также энтальпии и энтропии их плавления. В связи с различной молекулярной массой составного повторяющегося звена различных полимеров величину $\Delta H_{пл}$, определенную для одного звена, для удобства сопоставления делят на его молекулярную массу и выражают в Дж/г. Энтропию плавления рассчитывают из соотношения $\Delta S_{пл} = \Delta H_{пл}/T_{пл}$. Опять же для сравнения различных полимеров величину $\Delta S_{пл}$ делят на число единичных связей в одном звене и выражают в единицах Дж/(связь·град) (табл. VI-8).

Данные табл. VI-8 свидетельствуют об отсутствии очевидных корреляций между температурой и теплотой плавления; имеются полимеры с высокой температурой плавления и низкой энтальпией этого перехода (политетрафторэтилен, изотактический полистирол) и одновременно низкими температурой и теплотой плавления

(натуральный каучук). Очевидно, что в случае высокоплавких полимеров с низкой $\Delta H_{пл}$ значения $T_{пл}$ в основном определяются изменением энтропии.

Как и в случае низкомолекулярных органических соединений, у которых *транс*-изомеры являются более высокоплавкими, кристаллические полимеры с *транс*-конфигурацией макромолекул имеют более высокие температуры плавления, примерами являются: *цис*- и *транс*-полиизопрены (см. табл. VI-8), а также 1,4-*цис*-полибутадиен ($T_{пл}=1°C$) и 1,4-*транс*-полибутадиен ($T_{пл}=148°C$).

Таблица VI-8. Термодинамические параметры плавления некоторых полимеров

Полимер	$T_{пл}$, °C	$\Delta H_{пл}$		$\Delta S_{пл}$	
		кДж/моль	Дж/г	кДж/моль×град	Дж/связь×град
Полиэтилен	137	4,00	285,0	9,73	9,7
Полипропилен	176	10,8	258,0	24,0	12,0
Натуральный каучук (1,4-*цис*-полиизопрен)	28	4,16	63,6	14,4	4,8
1,4-*транс*-полиизопрен (гутта-перча)	74	12,5	187,6	36,2	12,1
Изотактический полистирол	235	8,3	80,0	16,2	8,1
Полиоксиметилен	180	6,6	220,4	14,5	14,5
Полиоксиэтилен	86	8,3	187,2	24,4	11,0
Полиэтилентерефталат	264	22,9	116,9	42,4	6,8
Полиэтиленсебацинат	76	33,3	127,0	84,4	6,8
Поликапроамид	225	21,2	187,2	42,8	6,0
Полигексаметиленадипинат	267	42,8	187,2	79,5	5,6
Полигексаметиленсебацинамид	226	50,0	179,0	99,8	5,5
Политетраметиленизофталат	152	42,0	187,2	98,6	12,5
Политетрафторэтилен	327	6,2	62,0	12,0	6,0
Поливинилфторид	197	7,5	162,2	15,8	7,9

Ароматические полиэфиры (полиэтилентерефталат) плавятся при более высоких температурах, чем их алифатические аналоги (полиэтиленсебацинат), хотя оба типа полиэфиров имеют сравнимые величины $\Delta H_{пл}$.

Так как температура плавления определяется только соотношением энтальпии и энтропии плавления, то очевидно, что размер цепей, входящих в кристаллиты, не должен влиять на температурное положение этого фазового перехода. Действительно в рядах высокомолекулярных кристаллических полимергомологов температура их плавления практически не зависит от молекулярной мас-

сы. Для низкомолекулярных полимергомологов, когда возрастает доля концевых групп, увеличивающих дефектность кристаллической решетки, температура плавления может несколько понижаться: так для полиэтилена с молекулярной массой 2000 она на 7° ниже, чем для высокомолекулярного образца, но здесь, скорее, речь может идти о плавлении олигомера.

Механические свойства кристаллических полимеров. Специфика упорядочения в кристаллических полимерах вызывает появление у них и некоторых особенностей в механических свойствах. Так, для полимеров с кристаллитами из сложенных цепей кривые растяжения характеризуются тремя участками (рис. VI-18): на первом и третьем наблюдается рост деформации с напряжением, а на втором практически при постоянном напряжении происходит значительное деформирование образца, визуально выражающееся в образовании и развитии более тонкой части («шейки»). В результате в конце второго участка весь образец переходит в более тонкую форму шейки и лишь при дальнейшем деформировании шейки она разрушается (крестик в конце зависимости, рис. VI-19).

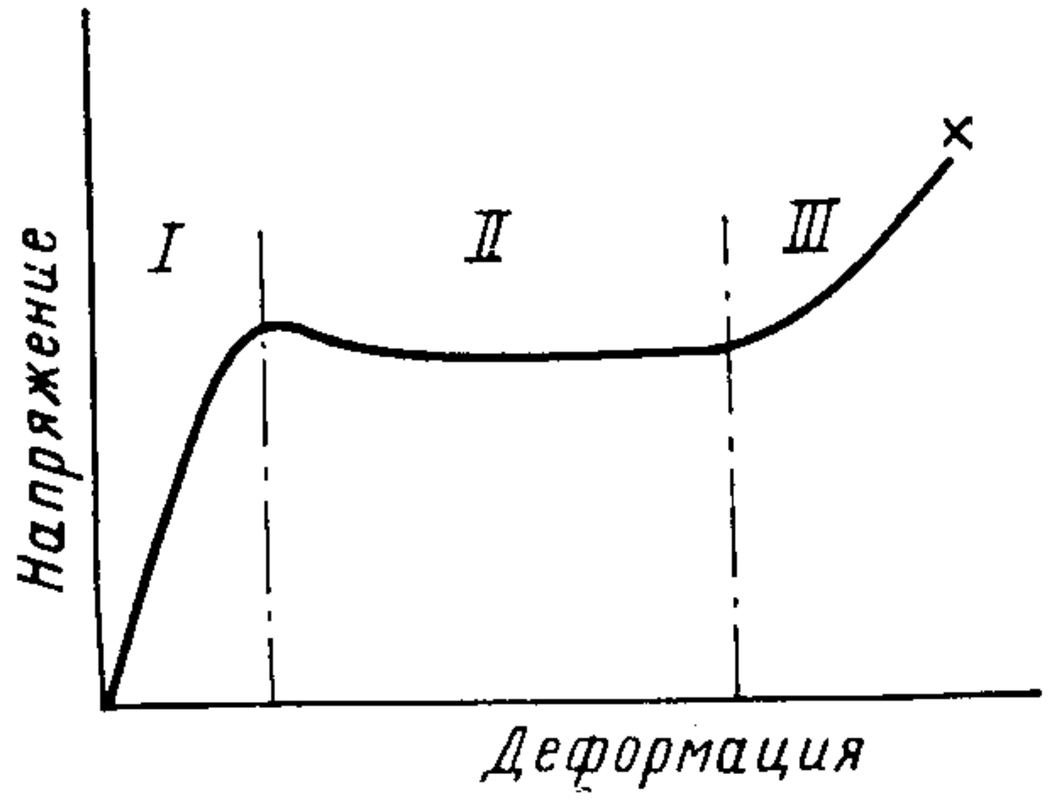


Рис. VI-18. Кривая напряжение — деформация кристаллического полимера

Деформация на первом участке является обратимой и составляет в зависимости от содержания аморфной фазы от нескольких процентов (высококристаллические полимеры) до нескольких десятков процентов (малая степень кристалличности). Деформация, соответствующая стадии формирования шейки (рис. VI-19, стадия *II*), после снятия нагрузки до разрушения образца не исчезает, поэтому образование шейки по формальным признакам часто называют холодным течением. Однако большая часть развившейся на стадии *II* деформации в принципе является обратимой: она исчезает после нагревания шейки выше температуры плавления — образец снова утолщается, приближаясь по размерам к исходному состоянию. Этот факт свидетельствует о происходящей на стадии *II* перестройке кристаллической структуры полимера, заключающейся в следующем.

Под действием нагрузки сначала, еще до образования шейки, деформируется аморфная прослойка между ламелями (рис. VI-19, *б*), затем происходит их переориентация с параллельным расположением цепей по отношению к направлению действующей силы (рис. VI-19, *в*). В момент образования шейки начинается частичный распад ламелей с формированием более мелких упорядоченных областей (рис. VI-19, *г*), которые под действием сохра-

няющихся проходных цепей относительно согласованно выстраиваются вдоль направления вытяжки с попеременным чередованием кристаллических и аморфных областей (рис. VI-19, *д*). Вследствие ориентации цепей вдоль одного направления материал шейки оказывается более прочным, чем в остальных частях образца, и последующее деформирование идет в переходной между шейкой и образцом зоне до тех пор, пока весь образец не перейдет в ориентированное состояние.

На стадии *III* (см. рис. VI-18) происходит дальнейшая деформация проходных между кристаллитами цепей в аморфной прослойке и окончательный распад кристаллитов, в которых участ-

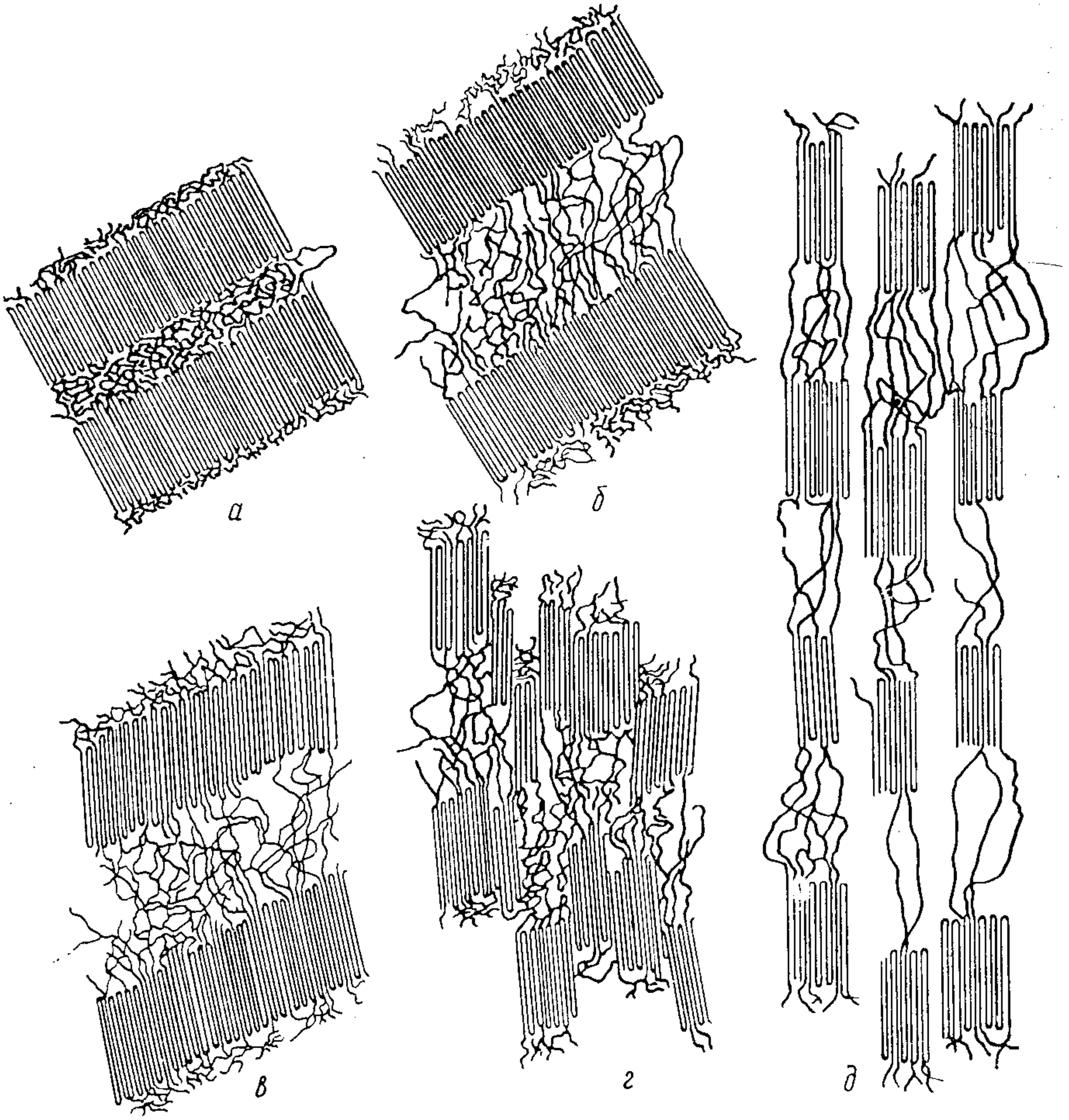


Рис. VI-19. Схематическое изображение перестройки структуры кристаллического полимера в процессе одноосного растяжения

ки цепей полностью ориентированы в направлении действия силы.

Механизм формирования шейки является сложным и включает как полагают, следующие основные процессы. Во-первых, полный распад кристаллитов, цепи в которых расположены под большими углами к направлению действующей силы, ориентацию участков цепей в этом направлении и повторное образование уже благоприятно ориентированных кристаллитов. При этом во вновь сформировавшиеся кристаллиты оказывается вовлеченной и часть участков цепей, ранее находившихся в аморфных областях, но расположившихся более согласованно вследствие ориентации. Этот процесс называют *рекристаллизацией* (часто так называют и все явление образования шейки при растяжении кристаллического полимера).

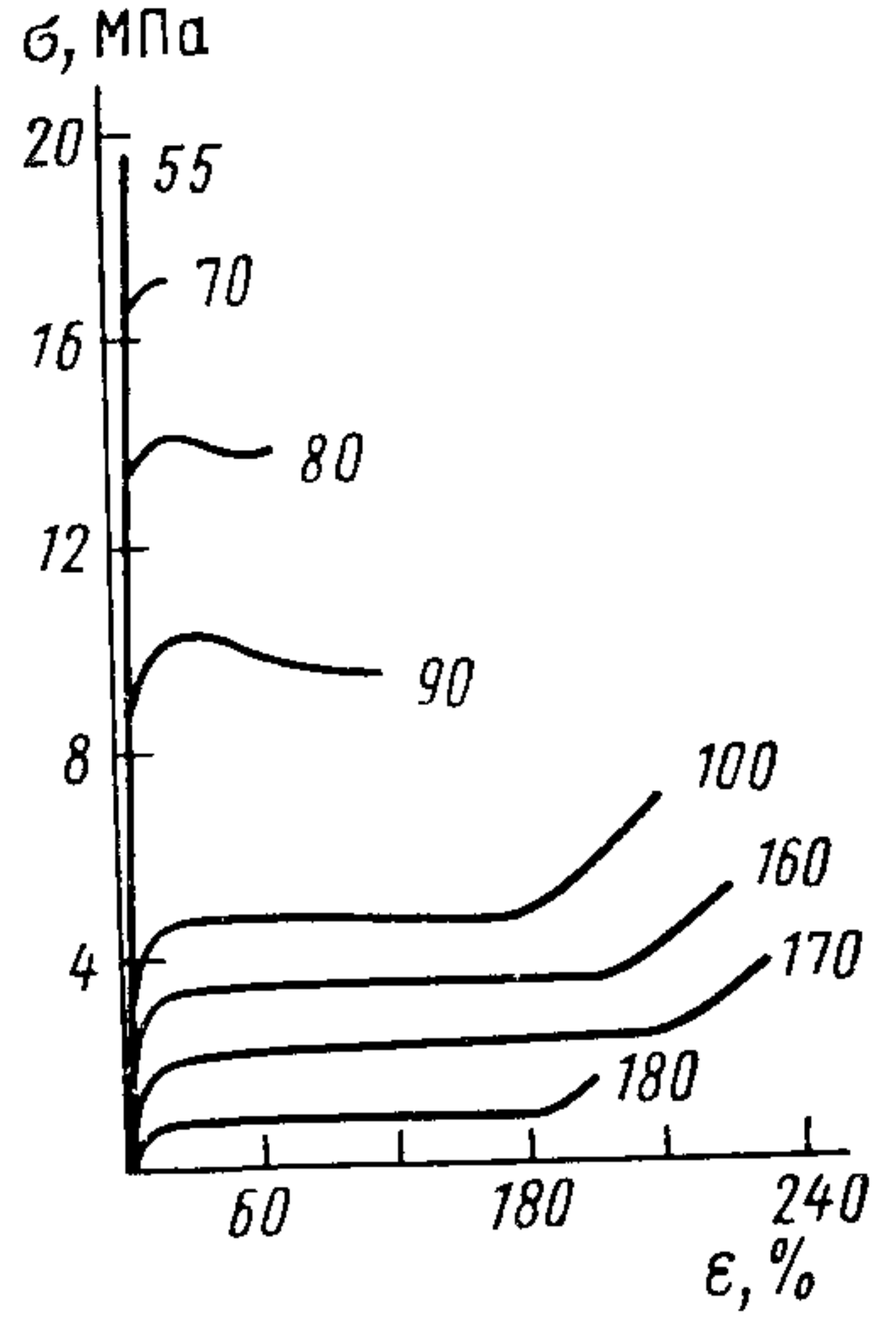


Рис. VI-20. Зависимость напряжение — деформация для изотактического полистирола при различных температурах (цифры у кривых)

Во-вторых, происходит частичное разрушение кристаллитов, перемещение образовавшихся более мелких структурных фрагментов в направлении деформирования за счет распрямления участков проходных цепей (рис. VI-19, *г—д*).

В-третьих, возможна истинно пластическая деформация вследствие перемещения кристаллитов без их разрушения по плоскостям скольжения и дефектам.

В-четвертых, при образовании шейки возможны деформации сферолитов за счет их аморфной части до вытянутых эллипсообразных структур и даже их распад на более мелкие ориентированные кристаллиты.

Вклад каждого из рассмотренных процессов в общий механизм деформации кристаллического полимера точно неизвестен; он зависит от строения полимера и характера имеющихся в нем кристаллических структур, а также от условий деформации.

Напряжение, при котором происходит формирование шейки, называют напряжением текучести (иногда напряжением рекристаллизации); оно зависит от температуры и уменьшается с ее повышением; при температурах, приближающихся к температуре плавления деформации полимера, может происходить и без образования шейки, но с развитием большой деформации. Наоборот, при низких температурах, когда распад и ориентация кристаллов затруднены, шейка также не образуется, но кривая растяжения оказывается более похожей на кривую растяжения низкомолекулярного кристаллического тела. Влияние температуры на зависи-

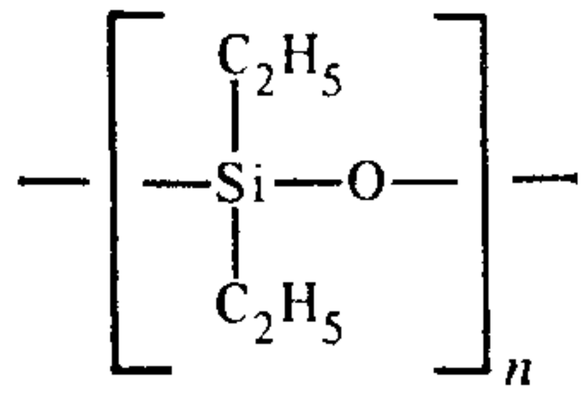
мость напряжение — деформация на примере изотактического полистирола показано на рис. VI-20.

К образованию шейки при растяжении способны не все кристаллические полимеры, в частности, хрупко (т. е. при малых значениях деформации) разрушаются полимеры с кристаллитами из вытянутых цепей; не образуется шейка и при растяжении жесткоцепных кристаллических полимеров, а также гибкоцепных полимеров с невысокой степенью кристалличности.

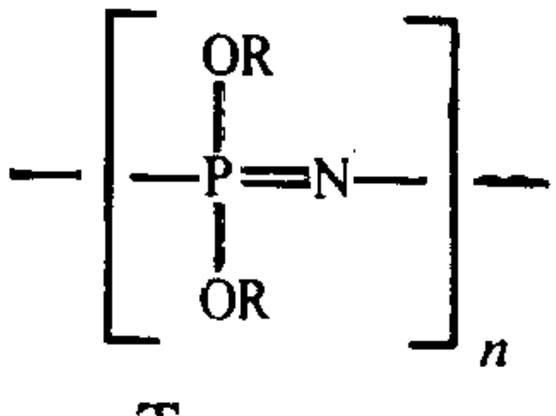
§ 7. Термотропные жидкие кристаллы полимеров

Образование многими органическими веществами с изодиаметричными молекулами после плавления мезофазы различного типа (§ 1 настоящей главы), а также жидкокристаллическое упорядочение в растворах жесткоцепных полимеров (§ 3) наводят на мысль о том, что после плавления кристаллических полимеров с гибкоцепными макромолекулами также возможна реализация упорядоченного расположения макромолекул в расплаве. В последние 20 лет появился ряд работ, в которых были получены некоторые данные об упорядочении макромолекул в расплавах полиэтилена и полипропилена. Однако высокая гибкость цепей этих полимеров делает мезоморфные образования в их расплаве неустойчивыми и трудно фиксируемыми.

Термотропные жидкие кристаллы некоторых элементоорганических полимеров. Впервые образование жидкокристаллического состояния было обнаружено при плавлении кристаллических элементоорганических полимеров — полидиэтилсилоксана



и некоторых полиорганоксифосфазенов



, где R — органический радикал.

Термограмма полидиэтилсилоксана, полученная при нагревании (рис. VI-21, *а*), содержит кроме эндотермического пика при —75°, соответствующего полиморфному переходу кристалл — кристалл, еще два пика: переход при —10° отвечает плавлению кристаллической фазы с образованием мезоформы, а при 20° происходит ее разрушение с образованием изотропного расплава. В области мезоморфного состояния полидиэтилсилоксан обладает оптической анизотропией, а его рентгенограмма характеризуется наличием одного резкого максимума (рис. VI-21, *б*), свидетельствующего

об упорядоченном расположении цепей. Переход в изотропный расплав сопровождается резким спадом интенсивности рассеяния рентгеновских лучей.

Полиорганоксифосфазены с арилоксидными заместителями в боковой цепи, а также поли-*бис*-трифторэтоксифосфазен обнаруживают на термограммах по два перехода с температурами плавления $T_{пл}$ (кристалл — мезофаза) и T_i (мезофаза — изотропный расплав), причем разница между $T_{пл}$ и T_i может превышать 200° (табл. VI-9).

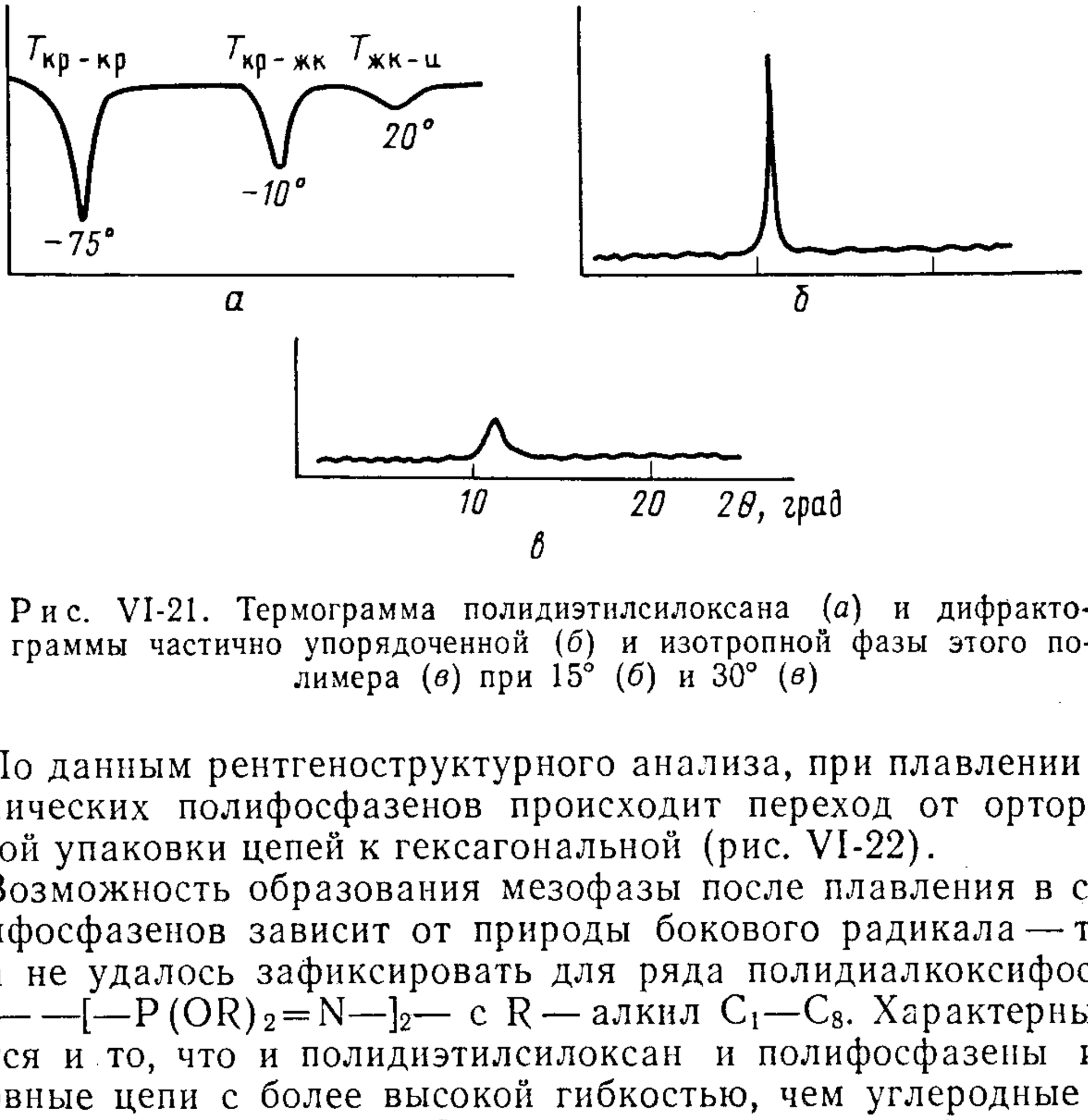


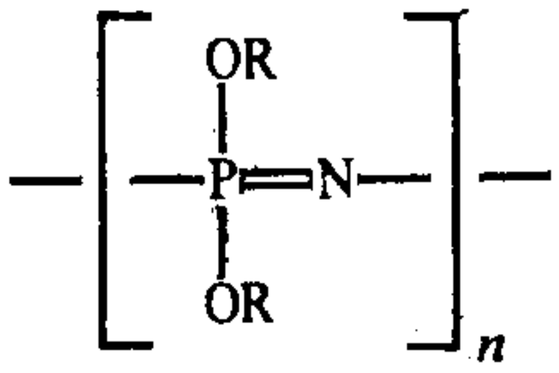
Рис. VI-21. Термограмма полидиэтилсилоксана (*а*) и дифрактограммы частично упорядоченной (*б*) и изотропной фазы этого полимера (*в*) при 15° (*б*) и 30° (*в*)

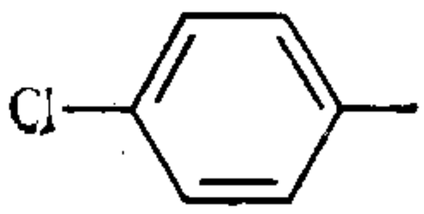
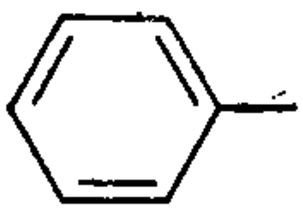
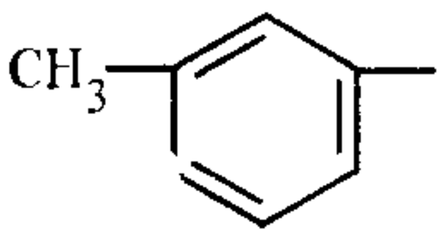
По данным рентгеноструктурного анализа, при плавлении кристаллических полифосфазенов происходит переход от орторомбической упаковки цепей к гексагональной (рис. VI-22).

Возможность образования мезофазы после плавления в случае полифосфазенов зависит от природы бокового радикала — так ее пока не удалось зафиксировать для ряда полидиалкоксифосфазенов — —[—$P(OR)_2$=N—]$_2$— с R — алкил C_1—C_8. Характерным является и то, что и полидиэтилсилоксан и полифосфазены имеют основные цепи с более высокой гибкостью, чем углеродные цепи карбоцепных полимеров. Как полагают, в мезоморфном состоянии полидиэтилсилоксана и приведенных в табл. VI-9 полифосфазенов при сохранении порядка в расположении цепей нарушается строго фиксированное в пространстве расположение боковых заместителей, т. е. реализуется ситуация, аналогичная пластическим кристаллам, хотя здесь представляетсся наиболее вероятной смектическая организация макромолекул.

Полимеры с мезогенными группами в основной цепи. В последние годы плодотворно реализуется идея создания термотропных жидкокристаллических полимеров путем гибкого соединения в цепи

Таблица VI-9. Температуры и энтальпии переходов для некоторых полифосфазенов



R	$T_{пл}$, °C	T_1, °C	$\Delta H_{пл}$, Дж/г	ΔH_1, Дж/г	$T_1 - T_{пл}$	Температура разложения, °C
CF_3CH_2—	92	240	36,0	3,3	148	360
	169	366	27,6	0,8	196	410
	160	390	—	—	230	400
	90	348	—	—	258	350

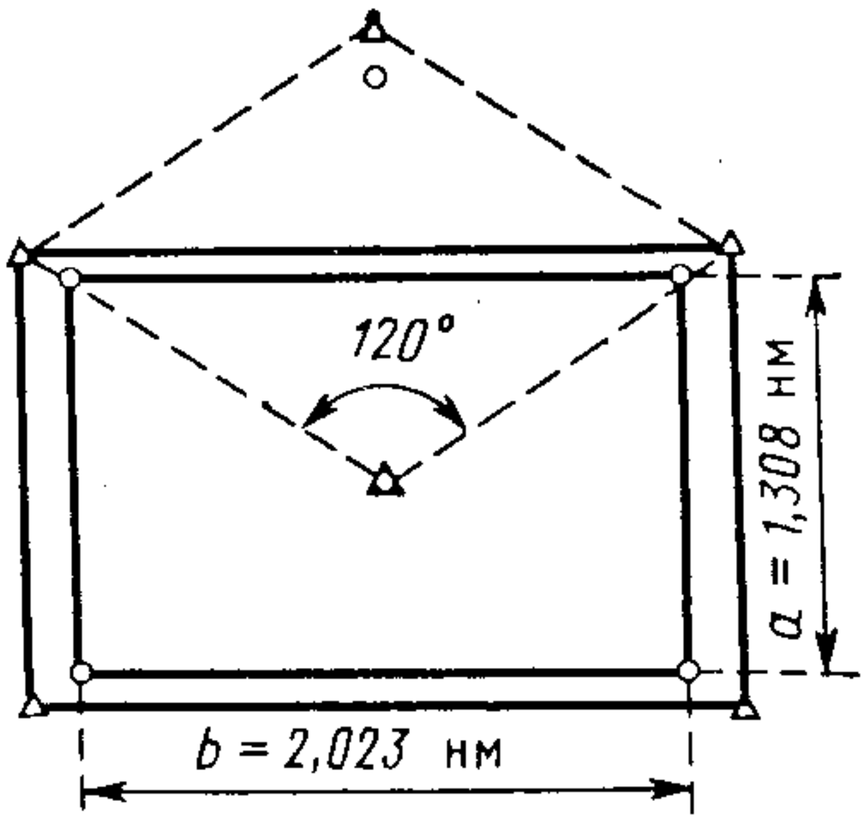


Рис. VI-22. Схема структурного перехода поли-бис-(*п*-хлорфенокси)-фосфазена из кристаллической *орто*-ромбической модификации (○) в жидкокристаллическое состояние с гексагональной упаковкой цепей (Δ)

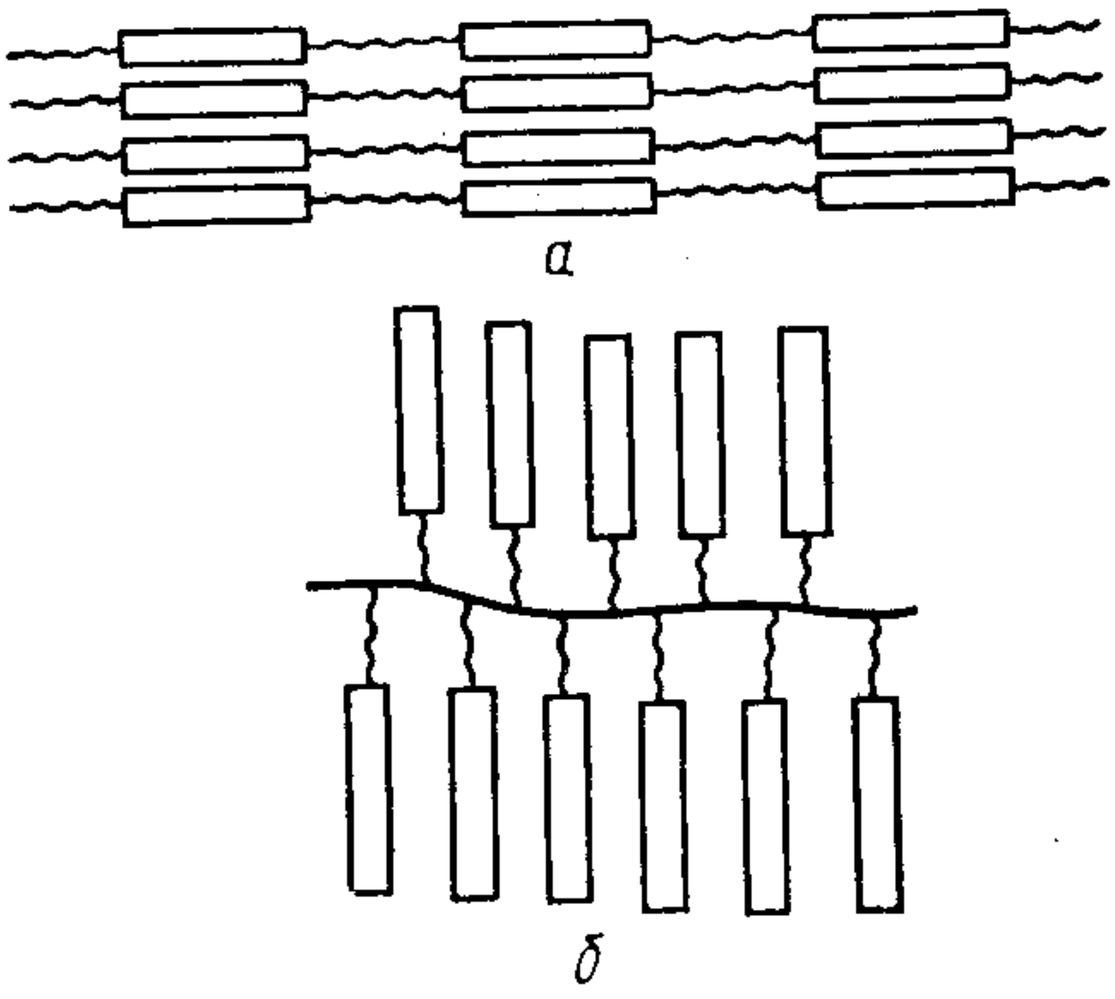
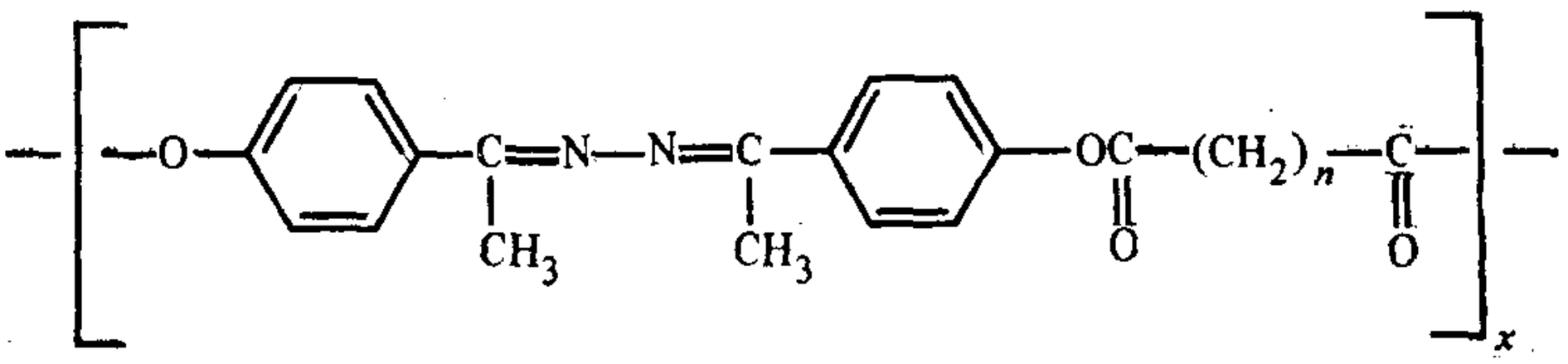


Рис. VI-23. Схематическое изображение макромолекул термотропных жидкокристаллических полимеров с мезогенными группами в основной (*а*) и в боковых цепях (*б*)

мезогенных фрагментов, как это схематически показано на рис. VI-23. Первыми полимерами такого типа являются полиалканоаты

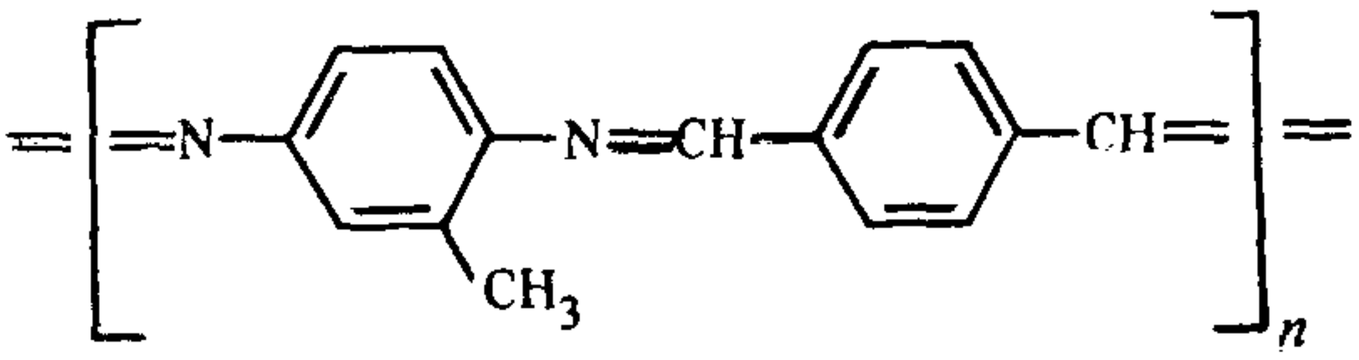


содержащие в составе макромолекул гибкие алифатические и достаточно жесткие ароматические фрагменты. Ниже для этих полимеров приведены значения n (число метиленовых групп в гибком фрагменте звена), температуры плавления ($T_{пл}$) и температуры перехода из ЖК-фазы в состояние изотропного расплава (T_1), а также соответствующие энтальпии переходов:

n	8	10	12
$T_{пл}$, °C	238	203	206
T_1, °C	295	256	240
$\Delta H_{пл}$, кДж/осново-моль	10,6	7,9	8,8
ΔH_1, кДж/осново-моль	11,2	9,7	7,6

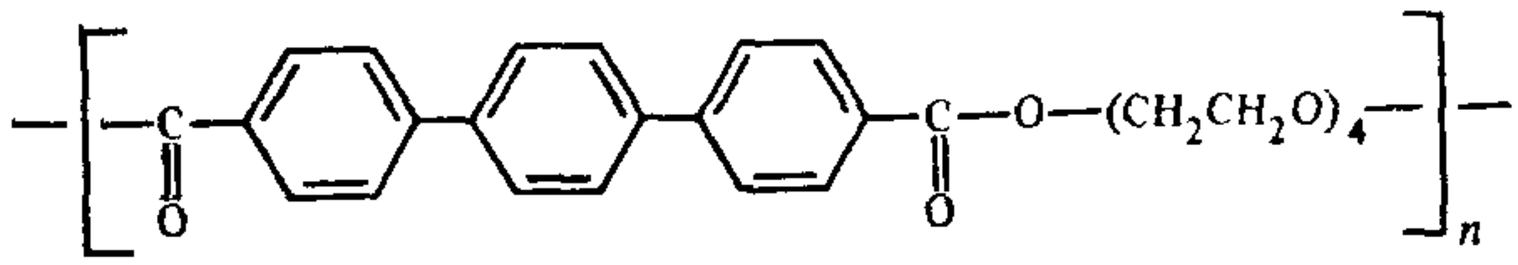
Полиалканоаты в интервале $T_{пл}$—T_1 обладают оптической анизотропией и, как полагают, характеризуются смектической организацией мезогенных фрагментов.

Из многочисленных линейных полимеров с мезогенными группами в основной цепи можно указать на полиазометиновые, например



($T_{пл} = 258°$, $T_1 > 341°$)

и сложные полиэфиры с жесткими ароматическими фрагментами



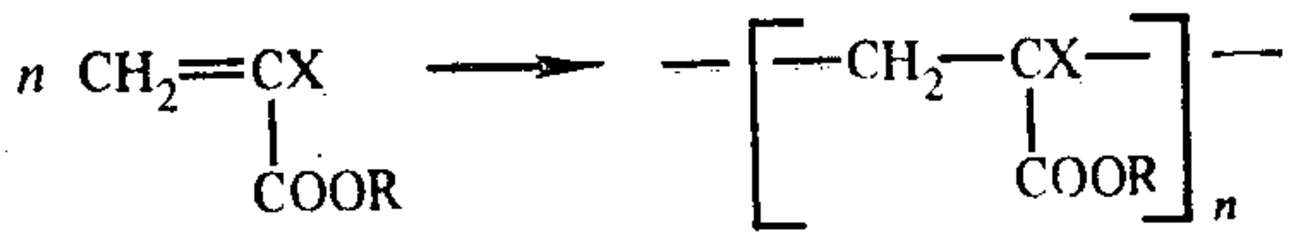
($T_{пл} = 112°$, $T_1 = 247°$)

Нетрудно видеть, что при увеличении длины мезогенного фрагмента можно прийти к созданию термотропных жидкокристаллических блок-сополимеров, осуществляя химическое соединение жестких мезогенных олигомеров посредством гибких олигомерных блоков, обеспечивающих необходимую для формирования мезофазы подвижность жестких блоков.

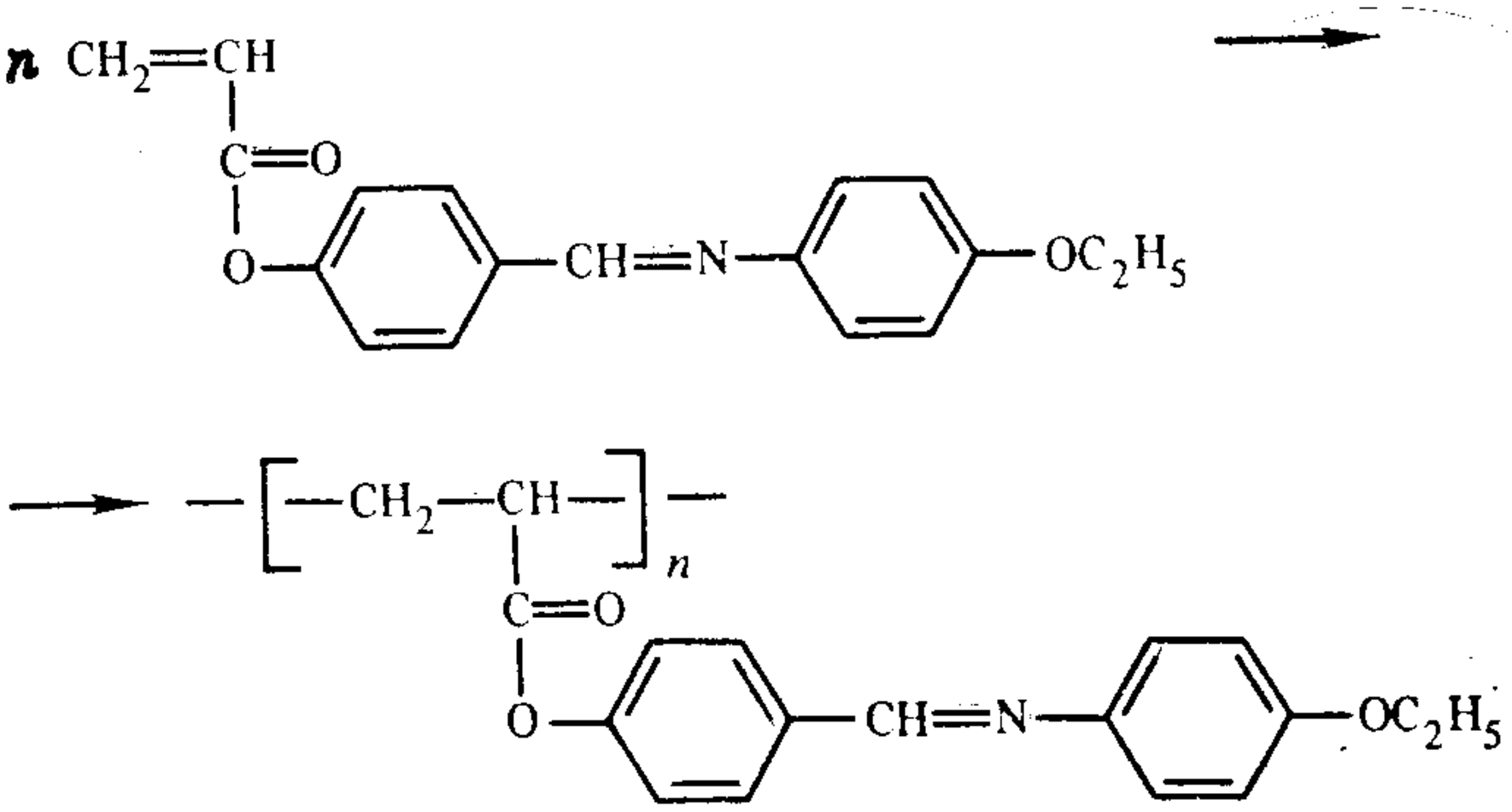
Жидкокристаллические полимеры с боковыми мезогенными группами. Присоединение мезогенных фрагментов к основной цепи может быть осуществлено как уже к заранее полученному поли-

меру, так и к мономеру с последующим превращением последнего в полимер (следует отметить, что не всегда мономер, способный к образованию мезофазы, образует полимер со способными к упорядочению боковыми группами). Схематически макромолекула с боковыми мезогенными группами изображена на рис. VI-23, *б*.

Значительная часть полимеров со способными к образованию мезофазы боковыми группами получена полимеризацией акриловых мономеров:



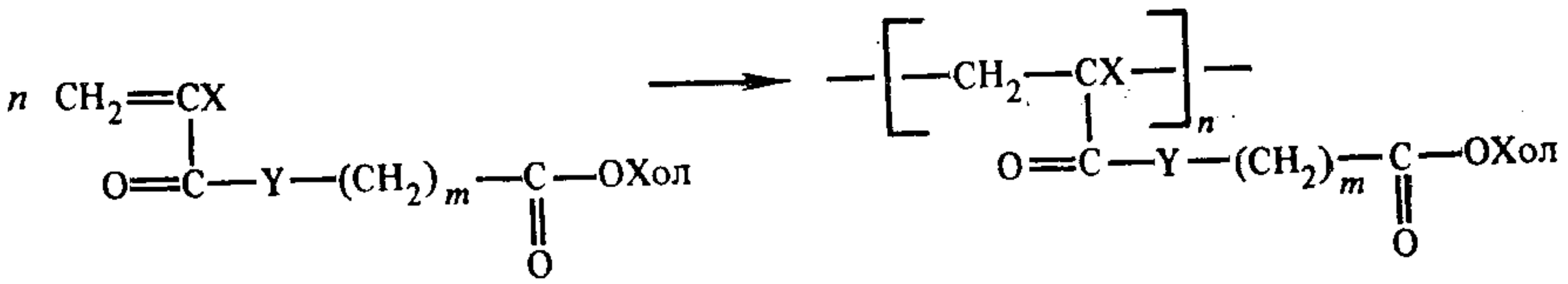
где X=H или CH_3; R — органические радикалы — производные от приведенных в табл. VI-1 соединений или им подобных. Например, *n*-акрилоксибензилиден-*n*-аминоэтоксифенилен после плавления при 78° образует нематическую фазу, которая при 136° переходит в изотропный расплав. Полимеризация в расплаве, в мезофазе, а также анионная полимеризация этого мономера при —78° приводит к образованию полимера со слоевой упаковкой боковых цепей (рис. VI-24), которая разрушается лишь выше 300°:



Интересно, что при полимеризации в растворе этот же мономер образует неупорядоченный полимер.

Способность к формированию порядка в расположении боковых мезогенных групп существенно возрастает, если они разделены с основной цепью гибкой мостиковой связью (шарниром, развязкой, спейсером), например полиметиленовой цепочкой. Для облегчения образования мезофазы боковыми радикалами используют более гибкую основную цепь, способствующую упорядочению боковых радикалов — более всего для этого подходят гибкие цепи силоксанов и фосфазенов, на основе которых в последнее время получено значительное количество термотропных жидкокристаллических полимеров. С использованием этого подхода научной школой акад. Н. А. Платэ синтезирован ряд полимеров с холестерин-

содержащими боковыми радикалами, а также с другими мезогенными группами:



где Хол — остаток холестерина; У—О или NH. Интересно, что расплавы исходных мономеров при охлаждении образуют холестерическую мезофазу, а полимеры на их основе характеризуются структурой смектического типа.

На основании рассмотренных особенностей упорядоченного состояния полимеров условно можно выделить пять основных типов их структурной организации.

1. Упорядоченное расположение в пространстве элементарных звеньев цепей и, стало быть, основных и боковых цепей, которое достигается в случае кристаллитов с полностью вытянутыми цепями (жесткоцепные и некоторые гибкоцепные полимеры), а также частично наблюдается в случае кристаллитов со сложенными цепями (гибкоцепные регулярно построенные макромолекулы).

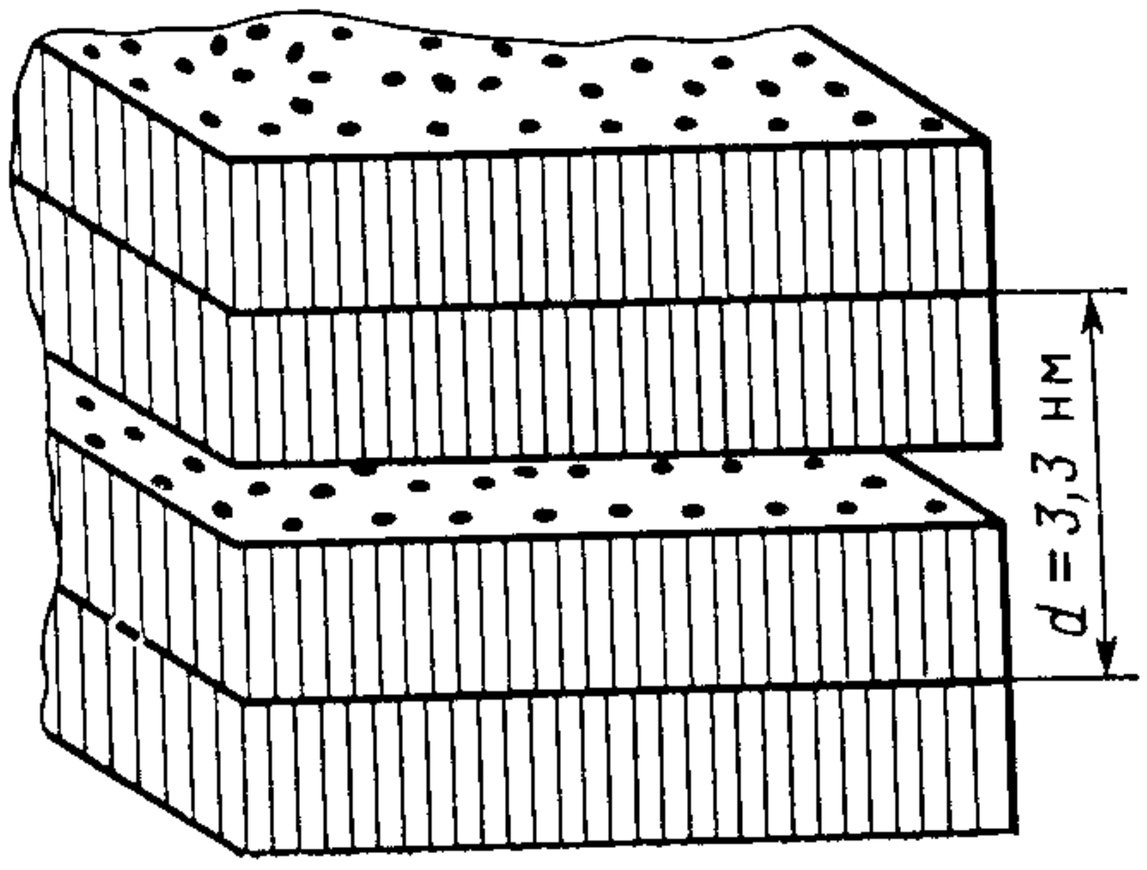


Рис. VI-24. Схема слоевой (смектической) упаковки боковых цепей макромолекул полиакрилоксибензилиден-*n*-этоксианилина (*d* — расстояние между плоскостями, в которых расположены основные цепи макромолекул)

2. Упорядоченное расположение основных цепей макромолекул и отсутствие строго определенного расположения в пространстве боковых заместителей. Этот случай реализуется для лиотропных жидких кристаллов жесткоцепных полимеров и термотропных жидких кристаллов некоторых гибкоцепных полимеров (полисилоксаны, полифосфазены).

3. Строго фиксированное расположение в пространстве макромолекул в целом при отсутствии такового для составных повторяющихся звеньев. Такой тип упорядочения характерен для глобулярных кристаллов гибкоцепных монодисперсных высокомолекулярных соединений.

4. Упорядоченное расположение боковых радикалов при отсутствии порядка в расположении основных цепей. Этот случай характерен для полимеров с мезогенными фрагментами в боковых радикалах; кроме того, он реализуется для некоторых привитых сополимеров, привитые цепи которых способны к кристаллизации.

5. Упорядоченное расположение отдельных участков основных

цепей, что характерно для полимеров с мезогенными группами в основных цепях, а также для блок-сополимеров, у которых один из блоков способен к упорядочению (к кристаллизации или к образованию мезофазы).

От наличия того или иного типа упорядочения в полимере будут зависеть его механические, оптические, диэлектрические и другие характеристики. Поэтому формирование той или иной упорядоченной структуры является одним из важнейших путей регулирования свойств высокомолекулярных соединений.

Глава 15

ФИЗИЧЕСКИЕ (РЕЛАКСАЦИОННЫЕ) СОСТОЯНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Кристаллические полимеры в силу своего фазового состояния могут находиться лишь в твердом агрегатном состоянии. После плавления и перехода в аморфную фазу возможности существования полимера в различных агрегатных состояниях расширяются. Как отмечено во введении к гл. 14, основным критерием для отнесения вещества, к агрегатному состоянию является характер теплового движения его кинетических единиц. Тепловое движение в полимерах может осуществляться с участием кинетических элементов трех типов. Если оно включает только колебательное движение атомов и групп атомов (радикалов), то аморфный полимер (в гл. 15 рассматриваются только аморфные полимеры) является твердым. Твердое состояие аморфных полимеров чаще называют *стеклообразным.* При повышении температуры и интенсивности колебательных движений атомов и радикалов, составляющих макромолекулы, постепенно проявляется колебательная подвижность более крупных участков макромолекул — сегментов. Появление сегментной подвижности делает возможными конформационные переходы макромолекул, что обусловливает более резкое изменение с температурой плотности, теплоемкости, теплопроводности и других связанных с тепловым движением свойств, а также появление у полимера новых качеств, в частности способности к большим обратимым деформациям, называемым *эластическими* или *высокоэластическими.*

Поэтому при достижении температуры, при которой начинает проявляться сегментальная подвижность и связанная с ней высокоэластическая деформация, аморфный полимер переходит из твердого стеклообразного состояния в *высокоэластическое.* Последнее характерно только для полимеров с достаточно высокой гибкостью цепей; у жесткоцепных полимеров оно не проявляется.

Дальнейшее повышение температуры, способствуя все более интенсивному движению сигментов и понижению вязкости, постепен-

но может сделать возможными взаимные перемещения макромолекул под действием нагрузки, т. е. развитие процессов течения. Появление способности к течению свидетельствует о переходе полимера из высокоэластического состояния в жидкое, текучее состояние; вследствие высокой вязкости жидких полимеров это состояние принято называть *вязкотекучим.* Естественно, что в вязкотекучем состоянии реализуется подвижность всех трех кинетических элементов: отдельных атомов и радикалов, сегментов и макромолекул в целом.

Принципиально каждый линейный аморфный полимер может находиться в любом из трех указанных *физических состояний* (их называют также релаксационными состояниями) и переходить из одного в другое при изменении температуры. Поскольку переходы из одного физического состояния линейного аморфного полимера в другое осуществляются в пределах одной аморфной фазы, температуры этих переходов не являются столь четко фиксированными, как температуры фазовых переходов, а характеризуются определенными интервалами. Температурный интервал, в котором начинает проявляться подвижность сегментов, а полимер переходит из стеклообразного состояния в высокоэластическое, называют *температурой стеклования* и обозначают T_c (или T_g). Соответственно интервал, в котором осуществляется переход полимера из высокоэластического в вязкотекучее состояние, называют *температурой текучести* $T_т$ (или T_f). В литературе обычно приводят вполне определенные температуры, соответствующие усредненному значению температурного интервала стеклования или начала вязкого течения.

Возможность существования линейного аморфного полимера в любом из названных трех физических состояний реализуется не для всех полимеров. Для полимеров с относительно жесткими цепями размер сегментов достаточно велик и является величиной одного порядка с размерами макромолекул, поэтому полимер при нагревании может перейти сразу из стеклообразного в вязкотекучее состояние. Аморфные полимеры с очень жесткими цепями вообще течь не могут: необходимая для взаимного перемещения таких макромолекул энергия столь велика, что они начинают разлагаться прежде, чем достигается температура течения; следовательно, такие полимеры могут находиться только в одном физическом состоянии — стеклообразном.

Также не способны к течению и трехмерные полимеры: наличие химических связей между макромолекулами исключает возможность их перемещения, и такие полимеры могут существовать только в двух состояниях — стеклообразном и высокоэластическом, причем последнее возможно лишь при относительно невысокой частоте пространственной сетки.

§ 1. Природа и особенности высокоэластичности

Изменение размера кинетических единиц и характера теплового движения в различных физических состояниях полимеров приводит, как отмечено выше, к изменению ряда их свойств, однако наиболее часто для оценки физического состояния используют анализ механических свойств — величины и природы деформации. Использование этого метода обусловлено также и тем фактом, что в большинстве случаев практического применения полимеров от них требуется наличие определенного комплекса механических свойств.

Как известно, поведение низкомолекулярных тел под нагрузкой может быть различным. Деформация твердых тел является небольшой по величине и обратимой и ее развитие подчиняется закону Гука $\sigma = E\varepsilon$ (где ε — деформация; σ — напряжение; E — модуль упругости при растяжении или сжатии). Этот закон справедлив и для деформации сдвига или объемного сжатия (растяжения). Упругая деформация твердых низкомолекулярных тел обусловлена изменением расстояний между частицами и имеет энергетическую природу: работа, затрачиваемая на деформацию твердого тела, превращается в его внутреннюю энергию.

Жидкости под действием нагрузки (каковой может быть и собственный вес) деформируются необратимо, т. е. текут, и процесс их течения в идеальном случае описывается законом Ньютона $\sigma_т = \eta(d\varepsilon_т/dt)$, в котором $d\varepsilon_т/dt$ — скорость развития сдвиговой деформации (скорость сдвига); $\sigma_т$ — тангенциальное напряжение (напряжение сдвига); η — коэффициент вязкости или просто вязкость жидкости, постоянная для данной температуры величина.

Газы в замкнутом обеъме также способны к обратимым деформациям (сжатие — расширение), однако эти деформации могут быть значительными по величине и являются иными по природе, нежели упругие деформации твердых тел. Ответственным за обратимую деформацию сжатого идеального газа является его давление, т. е. тепловое движение его частиц. Поэтому упругость идеального газа является кинетической по природе. Если применить к процессу деформации газа в замкнутом объеме закон Гука $\sigma = E\varepsilon$, приняв за σ изменение газового давления dp, а за деформацию изменения его объема dV/V, то получим $E = (dpV)/dV$. Из сравнения этого выражения с дифференциальной формой записи уравнения состояния идеального газа $pdV + Vdp = 0$ следует, что $E = -p$. Следовательно, для газов роль модуля упругости играет давление, что вытекает и из физического смысла модуля упругости, характеризующего способность тела к упругой деформации (чем больше модуль, тем меньше величина обратимой деформации). Именно по величине и характеру деформации низкомолекулярного тела наиболее просто определить его агрегатное состояние.

Еще в прошлом веке на примере натурального каучука и различных природных смол было обнаружено, что под действием ме-

ханической нагрузки они одновременно проявляют обратимую (упругую) и необратимую деформации. Д. Максвелл дал обобщенное уравнение деформирования таких тел

$$\frac{\cdot d\varepsilon_т}{dt} = \frac{1}{\sigma} + \frac{1}{\tau G}\sigma_т, \qquad \text{(VI-4)}$$

в котором $\varepsilon_т$ — деформация сдвига; $\sigma_т$ — напряжение сдвига; G — модуль сдвига; τ — константа, называемая *временем релаксации.*

Предположим, что в момент времени $t=0$ (т.е. мгновенно) к максвелловскому телу приложено постоянное напряжение σ_0. В кратковременном интервале, в течение которого напряжение возрастает от 0 до σ_0, значение $d\sigma/dt$ будет чрезвычайно велико, т. е. первый член в правой части уравнения (VI-4) будет значительно больше второго, и последним можно пренебречь:

$$\frac{d\,\varepsilon_т}{dt} = \frac{I}{G}\,\frac{d\sigma_т}{dt}. \qquad \text{(VI-5)}$$

Интегрирование (VI-5) приводит к известному выражению $\varepsilon_т = \sigma_0/G$, т. е. к закону Гука (ниже индекс «т» у тангенциального напряжения и деформации опущен). Следовательно, при малом времени действия силы максвелловское тело (линейный аморфный полимер) деформируется за счет искажения валентных углов, длин связей и межмолекулярных расстояний, а работа деформирования превращается во внутреннюю энергию тела.

Если уравнение (VI-4) проинтегрировать при начальном условии $\varepsilon=\sigma_0/G$ для $t=0$ и при $\sigma=\sigma_0$, то оно преобразуется в форму

$$\varepsilon = \frac{\sigma_0}{G} + \frac{\sigma}{\tau G}\,t. \qquad \text{(VI-6)}$$

Уравнение VI-6 показывает, что при воздействии постоянного напряжения σ_0 линейный аморфный полимер сначала ($t=0$) обнаруживает упругую деформацию, а затем деформацию течения. Если нагрузка действует достаточно долго ($t \gg 0$), то упругая составляющая деформации становится пренебрежимо малой по сравнению с вязкой и уравнение (VI-6) можно представить в виде $\varepsilon = \frac{\sigma_0 t}{\tau G}$, который представляет собой интегральную форму записи закона течения идеальных жидкостей $\sigma=\eta(\varepsilon/t)$ (закона Ньютона) при условии, что вязкость $\eta=\tau G$.

Все ньютоновские жидкости (вода, бензол и др.), вероятно, обладают как упругими, так и вязкими свойствами, однако их наибольшие времена релаксации очень малы ($\sim 10^{-10}$ с) и вязкая составляющая перекрывает упругую в столь короткое время, что последнюю обнаружить экспериментально не удается.

Как видно из вышеизложенного, оценить физическое состояние линейного аморфного полимера по величине и характеру его деформации не просто, так как при постоянной температуре в зави-

симости от времени действия нагрузки он обнаруживает то деформации твердого тела, то жидкости.

Чисто умозрительно рассмотрим процесс деформирования гибкой изолированной макромолекулы при температуре выше T_c, т. е. в условиях проявляющейся сегментальной подвижности. Поскольку макромолекула гибкая, то наиболее вероятной ее исходной конформацией будет свернутый клубок, который под действием приложенной к концам цепи нагрузки мысленно растянем в прямую линию (без искажения валентных углов и длин связей — только за счет перемещений сегментов вследствие вращения вокруг осей связей). После снятия нагрузки макромолекула под действием колебательных и поступательных движений сегментов вернется в свое наиболее вероятное свернутое состояние. Рассмотренный процесс и представляет собой модельный вариант развития и снятия обратимой деформации линейного аморфного полимера (качественно картина не изменится, если деформированию будет подвергаться тело, состоящее из множества таких макромолекул).

Как видно, ответственным за развитие обратимой деформации линейного полимера является тепловое движение его кинетических элементов (сегментов); развивающуюся при этом сравнительно большую по величине обратимую деформацию (до нескольких сот процентов) и называют эластической или высокоэластической. Полимеры, способные к проявлению эластической деформации, называют эластомерами.

Термодинамика высокоэластической деформации. Поскольку высокоэластическая деформация является обратимым процессом, происходящим при постоянных температуре и объеме, то в соответствии с первым законом термодинамики

$$dQ = dU + dA, \qquad \text{(VI-7)}$$

т. е. подводимая к равновесной системе теплота расходуется на изменение ее внутренней энергии и на работу против внешних сил.

В соответствии со вторым законом термодинамики, если количество теплоты Q поглощается системой путем обратимого процесса при температуре T, то энтропия системы S изменяется на величину $dS = dQ/T$, т. е.

$$dQ = TdS, \qquad \text{(VI-8)}$$

и из уравнений (VI-7), (VI-8) имеем

$$-dA = dU - TdS. \qquad \text{(VI-9)}$$

При деформации эластомера (аморфного полимера, находящегося в высокоэластическом состоянии) $-dA = f dl$, где f — сила, деформирующая образец; dl — его деформация. Следовательно,

$$f dl = dU - TdS \qquad \text{(VI-10)}$$

или при постоянной температуре и объеме образца имеем общее выражение для изменения термодинамических параметров эластомера при деформации:

$$f = \left(\frac{dU}{dl}\right)_{T,V} - T\left(\frac{dS}{dl}\right)_{T,V}. \qquad \text{(VI-11)}$$

Уравнение (VI-11) показывает на существование двух типов упругости: один связан с изменением внутренней энергии, второй — с тепловым движением и с изменением энтропии. При деформации идеального кристалла взаимное расположение его частиц практически не изменяется, член $\left(\frac{dS}{dl}\right)_{T,V}$ в уравнении (VI-11) равен 0 и

$$f = \left(\frac{dU}{dl}\right)_{T,V}, \qquad \text{(VI-12)}$$

т. е. работа внешней деформации расходуется только на изменение внутренней энергии. Следовательно, как и отмечено выше, деформация кристалла имеет чисто энергетический характер.

При деформации идеального каучука, происходящей без изменения валентных углов, длин связей и межмолекулярных состояний, внутренняя энергия не изменяется, $\left(\frac{dU}{dl}\right)_{T,V} = 0$ и упругие силы при изменении длины образца обусловлены только изменением энтропии:

$$f = -T\left(\frac{dS}{dl}\right)_{T,V}. \qquad \text{(VI-13)}$$

Как видно, высокоэластическая деформация эластомера зависит от температуры и изменения энтропии, что указывает на кинетический характер этого процесса.

В соответствии с уравнением Больцмана энтропия связана с термодинамической вероятностью системы W:

$$S = k \ln W, \qquad \text{(VI-14)}$$

где k — константа Больцмана. В процессе развития высокоэластической деформации, когда происходит переход от свернутых конформаций цепей к более вытянутым, уменьшается число способов расположения сегментов и звеньев, т. е. уменьшается и энтропия. Поэтому считают, что высокоэластичность имеет «газовую» природу: в идеальном эластомере напряжение при деформации обусловлено только изменением характера расположения сегментов (в вытянутой цепи они расположены более согласовано, чем в свернутом клубке), а в идеальном газе — только изменением порядка в расположении его молекул.

В случае растяжения одной макромолекулы получено следующее выражение для модуля сдвига:

$$G = \frac{3k}{nl^2} T \qquad \text{(VI-15)}$$

(n — число звеньев в цепи; l — длина одного звена), или для равновесного модуля G_∞:

$$G_\infty = NkT, \qquad \text{(VI-16)}$$

где N — число сегментов в макромолекуле.

Аналогичные выражения справедливы и для модуля растяжения — сжатия E (при условии, что $E=3G$).

Для исключения сопутствующих процессов течения высокоэластичность обычно изучают для редко сшитых гибкоцепных аморфных полимеров с частотой пространственной сетки $n_c=\rho_2/M_c$ (см. гл. 1, § 2), где ρ_2 — плотность полимера; M_c — молекулярная масса отрезка цепи между узлами сетки.

В случае деформации слабо сшитых идеальных эластомеров получены следующие выражения для напряжения σ:

$$\sigma = \frac{\rho RT}{M_c}\left(\lambda - \frac{1}{\lambda_2}\right) \qquad \text{(VI-17)}$$

и модуля упругости E:

$$E = \frac{3\rho RT}{M_c}. \qquad \text{(VI-18)}$$

В уравнении (VI-17) λ — относительное удлинение или степень растяжения; $\lambda=l_t/l_0$, где l_t и l_0 — текущая и исходная длина образца.

С ростом температуры модуль эластичности возрастает (как повышается и давление при нагревании газа в замкнутом объеме), а при нагревании растянутого эластомера он сокращается, что является прямым экспериментом по превращению тепловой энергии в механическую.

Однако закономерности деформации реальных эластомеров несколько отличаются от закономерностей деформации идеальных, что обусловлено следующими причинами:

— изменением объема эластомеров при деформировании, свидетельствующее об изменении расстояний между участками цепей и, следовательно, внутренней энергии; вклад энергетической составляющей в общее напряжение деформирования типичного ненаполненного эластомера при обычной температуре составляет 5—15%, однако он возрастает с понижением температуры и приближением ее к температуре стеклования;

— доля энергетической составляющей растет по мере повышения степени деформирования, т. е. по мере все большего растяжения макромолекул;

— развитием одновременно с высокоэластической деформацией процессов пластического течения за счет взаимного перемещения макромолекул линейных полимеров;

— замедленным развитием высокоэластической деформации, особенно при температурах, близких к температуре стеклования.

В связи со значительной долей упругой составляющей в высокоэластической деформации реальных эластомеров их эластические свойства не подчиняются уравнению (VI-17), а описываются эмпирическим уравнением Муни — Ривлина

$$\sigma = \left(C_1 + \frac{C_2}{\lambda}\right)\left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}\right), \qquad \text{(VI-19)}$$

в котором C_1 и C_2 — константы $\left(C_1 = \frac{\rho RT}{M_c}\right)$.

§ 2. Релаксационные механические свойства полимеров

Релаксационными называют процессы перехода систем из одного равновесного состояния в другое, осуществляемые под действием теплового движения кинетических элементов. Процесс развития и снятия высокоэластической деформации — это типично релаксационный процесс, так как переход от свернутых конформаций цепей к вытянутым и наоборот требует многих перемещений сегментов, осуществляющих тепловое движение в высокоэластическом состоянии. К релаксационным процессам относятся выравнивание неравномерно распределенной концентрации растворенного вещества, ориентация и дезориентация молекул диэлектрика в электрическом поле.

Любой релаксационный процесс характеризуется временем, в течение которого в системе, находящейся в равновесии и подвергнутой внешнему воздействию, вследствие теплового движения установится новое равновесие. Это время называют временем релаксации; о его величине судят по тому, с какой скоростью то или иное свойство системы приближается к своим равновесным значениям; обычно скорость такого изменения выражается экспоненциальным законом

$$y = y_0 e^{-t/\tau}, \qquad \text{(VI-20)}$$

где y_0 — показатель свойства в начальный момент времени при $t = 0$; t — время от начала отсчета; τ — время релаксации.

Время релаксации (перехода системы в новое равновесие) зависит от температуры и уменьшается с ее повышением в связи с увеличением интенсивности теплового движения кинетических элементов системы. Особенно ярко проявляются релаксационные явления при развитии высокоэластической деформации.

Упругое последействие (ползучесть). Если к образцу линейного аморфного полимера приложено постоянное напряжение, то де-

формация образца будет постепенно увеличиваться во времени (рис. VI-25).

Общая деформация при постоянной нагрузке складывается из суммы упругой ($\varepsilon_{упр}$), высокоэластической ($\varepsilon_{вэ}$) и необратимой деформации течения ($\varepsilon_{необр}$): $\varepsilon_{общ} = \varepsilon_{упр} + \varepsilon_{вэ} + \varepsilon_{небр}$. В связи с относительно небольшой по сравнению с другими видами деформации величиной $\varepsilon_{упр}$ (доли процента) ею можно пренебречь и рассматривать кривую ползучести как результат развития высокоэластической и необратимой деформаций. То, что это так, подтверждает вторая ветвь кривой *1* на рис. VI-25, полученной после снятия нагрузки: высокоэластическая составляющая общей деформации постепенно исчезает, однако полного сокращения образца не происходит и он остается более длинным вследствие развившейся необратимой деформации течения. Вторым подтверждением ее проявления является кривая ползучести слабосшитого полимера (рис. VI-25, кривая *2*): в связи с наличием редких поперечных связей между цепями их взаимные перемещения становятся невозможными и развивающаяся в процессе действия постоянной нагрузки деформация является только высокоэластической. Именно из такого рода зависимостей обычно определяют модуль высокоэластической упругости $E_{вэ} = \sigma/\varepsilon_{вэ}$.

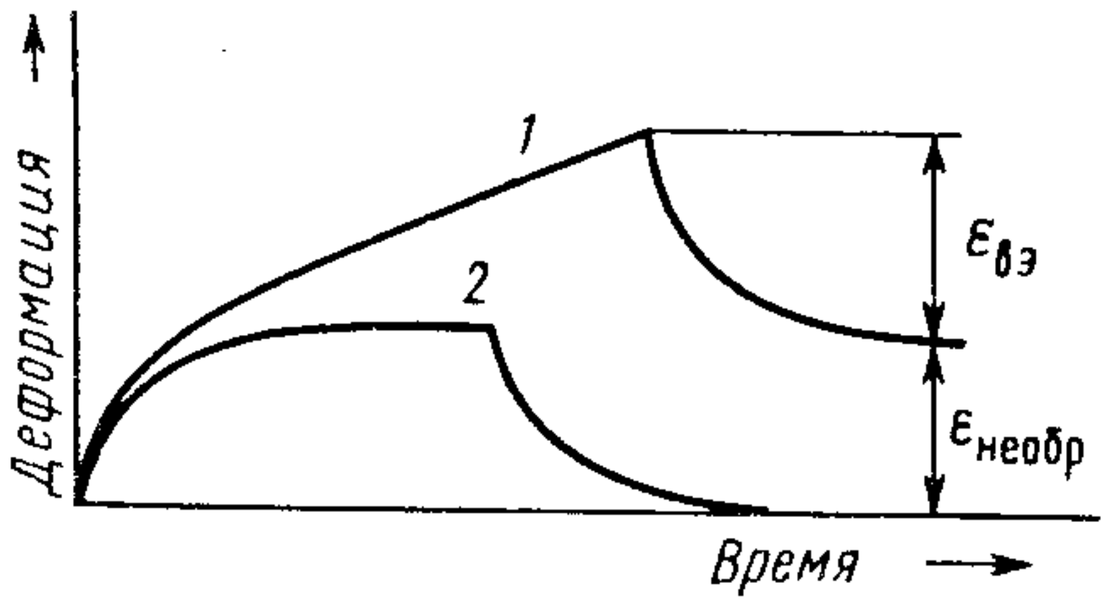


Рис. VI-25. Кривые упругого последействия (ползучести) линейного (*1*) и слабосшитого (*2*) аморфных полимеров

Под действием растягивающей нагрузки вследствие перемещений сегментов происходит постепенное раскручивание макромолекулярных клубков и переход их в более вытянутые в направлении действия силы конформации. Однако тепловое движение, включающее колебательные и поступательные перемещения сегментов, стремится вернуть растянутые макромолекулы в более свернутые исходные конформации. В результате действия этих двух противоположно действующих факторов происходит постепенное взаимное перемещение макромолекулярных клубков, т. е. развитие необратимых деформаций вязкого течения. Чем выше температура растяжения, тем меньше вязкость системы и в большей степени проявляется ее текучесть: прямолинейные участки кривых ползучести будут иметь больший угол наклона к оси абсцисс, т. е. деформация течения будет происходить с более высокой скоростью. Величина высокоэластической деформации $\varepsilon_{вэ}$ после ее полного развития не зависит от времени действия силы, в то время как необратимая деформация продолжает линейно расти во времени.

Как видно, в отличие от практически мгновенно развивающейся обычной упругой деформации высокоэластическая деформация развивается во времени, причем тем дольше, чем ниже температура.

Релаксация напряжения. Ползучесть линейного аморфного полимера проявляется в условиях действия постоянного напряжения $\sigma = \text{const}$. Рассмотрим теперь поведение образца такого же полимера, быстро растянутого на определенную и постоянную величину $\varepsilon = \text{const}$: с течением времени усилие, требующееся для удержания его в растянутом состоянии, будет уменьшаться и в пределе станет равным нулю, т. е. образец окажется ненагруженным (рис. VI-26), но при этом более длинным, так как заданная начальным быстрым растяжением деформация не исчезнет — она оказывается необратимой. Если же сразу после растяжения образец отпустить, то деформация исчезнет полностью. Следовательно, фиксируемая в начальный момент растяжения деформация является высокоэластической (большая по величине и обратимая по природе) — она развилась за счет перемещений сегментов и обусловленных этим конформационных переходов макромолекул, их растягиванием в направлении действия силы. Однако продолжающееся в растянутом образце тепловое движение в виде колебательных и поступательных движений сегментов приведет к постепенному сворачиванию растянутых макромолекул в клубки, близкие по форме к исходным, наиболее вероятным для данного полимера. Но это сворачивание цепей вызовет одновременное смещение их друг относительно друга, т. е. развитие процесса течения. Следовательно, кривая *1* релаксации напряжения линейного аморфного полимера (рис. VI-26) характеризует процесс постепенного перехода высокоэластической деформации в необратимую деформацию течения.

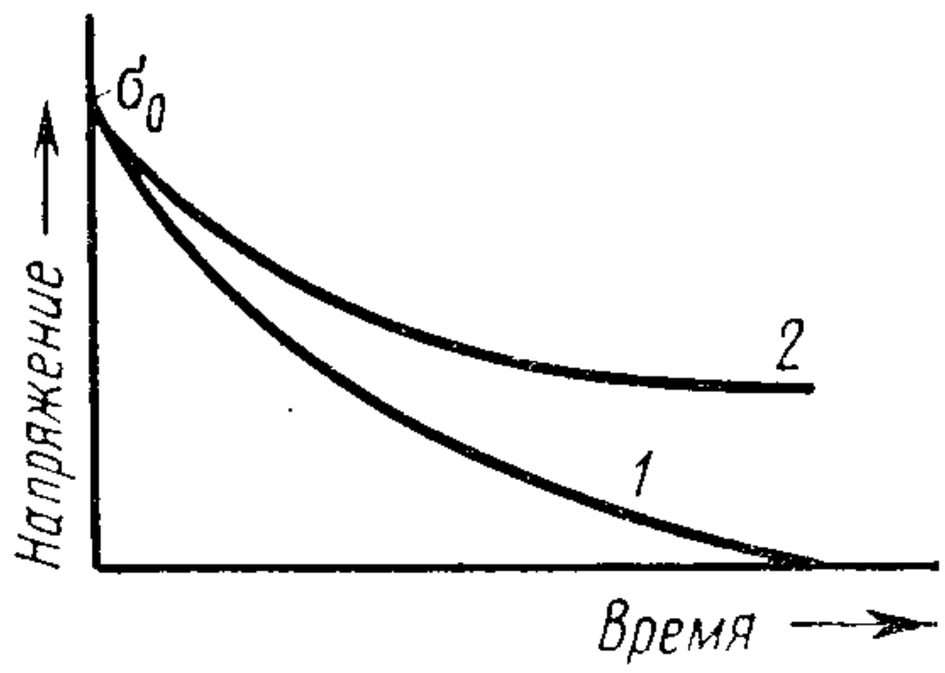


Рис. VI-26. Кривые релаксации напряжения аморфного полимера:
1 — линейного; *2* — слабосшитого

Скорость такого перехода зависит от сегментальной подвижности: при одинаковой температуре она будет выше для полимера с более гибкими цепями (меньше размер сегмента Куна), а для одного и того же полимера релаксация напряжения быстрее протекает при более высокой температуре.

Наличие даже редкой сетки поперечных связей между макромолекулами делает невозможным их взаимное перемещение и релаксация напряжения протекает лишь частично (рис. VI-26, кривая *2*) — в основном за счет распада физических узлов сетки — зацеплений и захлестов макромолекул. Напряжение в сетчатом по-

лимере локализуется на узлах химической сетки, и чем она чаще, тем больше остаточное напряжение. После снятия нагрузки образец сетчатого полимера почти полностью восстанавливает свою форму.

Рассмотрение поведения максвелловского тела в условиях релаксации напряжения [см. уравнение (VI-4)] в случае $\varepsilon = \text{const}$ и $d\varepsilon/dt = 0$ приводит к равенству (при $\eta = G\tau$)

$$\frac{1}{G}\frac{d\sigma}{dt} = \frac{\sigma}{\tau G} \text{ или } \frac{d\sigma}{\sigma} = -\frac{dt}{\tau}. \qquad \text{(VI-21)}$$

После интегрирования в пределах от σ_0 до σ и от 0 до t, получаем

$$\sigma = \sigma_0 e^{-(t/\tau)}. \qquad \text{(VI-22)}$$

Уравнение (VI-22) тождественно (VI-20), записанному для релаксации напряжения. В случае $t = \tau$ имеем $\sigma_0/\sigma = e$, т. е. время релаксации соответствует тому отрезку времени, в течение которого напряжение уменьшится в e раз. При $t \gg \tau$ отношение $t/\tau \to \infty$ и $\sigma \to 0$, т. е. при большом времени наблюдения напряжение в образце упадет до нуля.

Логарифмирование (VI-22) приводит к уравнению прямой линии в координатах $\lg \sigma - t$; по тангенсу угла наклона этой прямой и определяют время релаксации τ.

Известно (с. 58), что

$$\tau = \tau_0 e^{\Delta U/RT} \text{ или } \lg \tau = \lg \tau_0 + \frac{\Delta U}{RT}, \qquad \text{(VI-23)}$$

где ΔU — энергия активации высокоэластической деформации. Из найденных значений τ при разных температурах определяют величину ΔU, хотя зависимость (VI-23) в широком интервале температур не является линейной. Так, для резины из натурального каучука энергия активации высокоэластической деформации в интервале температур от —50 до —20°, убывает с 59 до 46 кДж/моль.

Полимеры обычно характеризуются не одним, а целым набором времен релаксации, соответствующим перемещениям различных по длине участков цепей, их кооперативным движениям и перемещениям более крупных элементов (например, надмолекулярных образований, осколков ламелей и т. п.). Поэтому широко распространен модельный метод изучения релаксационных механических свойств аморфных полимеров. Простейшей моделью является последовательное соединение упругой пружины и поршня, помещенного в идеальную жидкость; комбинацию упругого и вязкого элементов называют моделью Максвелла (рис. VI-27, *а*). При действии нагрузки в модели возникает деформация, состоящая из упругой и высокоэластической составляющих. Эта модель воспроизводит явление релаксации напряжения, (время релаксации зависит от вязкости жидкости), однако не дает картины упругого после-

действия. Параллельное соединение двух указанных элементов, получившее название модели Кельвина — Фойгта (рис. VI-27, *б*), наоборот не воспроизводит явления релаксации напряжения, но в условиях действия постоянного напряжения характер ее деформации будет таким же, как и слабосшитого полимера (см. рис. VI.25 кривая 2). Скорость развития высокоэластической деформации в модели Кельвина — Фойгта можно регулировать вязкостью жидкости в пластическом элементе.

Напряжение в модели Кельвина — Фойгта складывается из двух составляющих: $\sigma = \sigma_{эл} + \sigma_{вязк}$. В соответствии с законом Гука $\sigma_{эл} = G\varepsilon_{эл}$, а по закону Ньютона $\sigma_{вязк} = \eta \dfrac{d\varepsilon}{dt}$. Следовательно,

$$\sigma = \varepsilon_{эл} G + \eta \frac{d\varepsilon}{dt}. \qquad \text{(VI-24)}$$

После преобразований и интегрирования (с учетом $\eta = \tau G$) получим выражение для деформации модели Кельвина — Фойгта:

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{G}\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right). \qquad \text{(VI-25)}$$

Ползучесть линейного полимера достаточно хорошо проявляет объединенная механическая модель, состоящая из моделей Максвелла и Кельвина — Фойгта (рис. VI-27, *в*). Общая деформация объединенной модели включает мгновенно развивающуюся деформацию первого упругого элемента, замедленную упругую высокоэластическую деформацию второго элемента и необратимую деформацию течения третьего элемента:

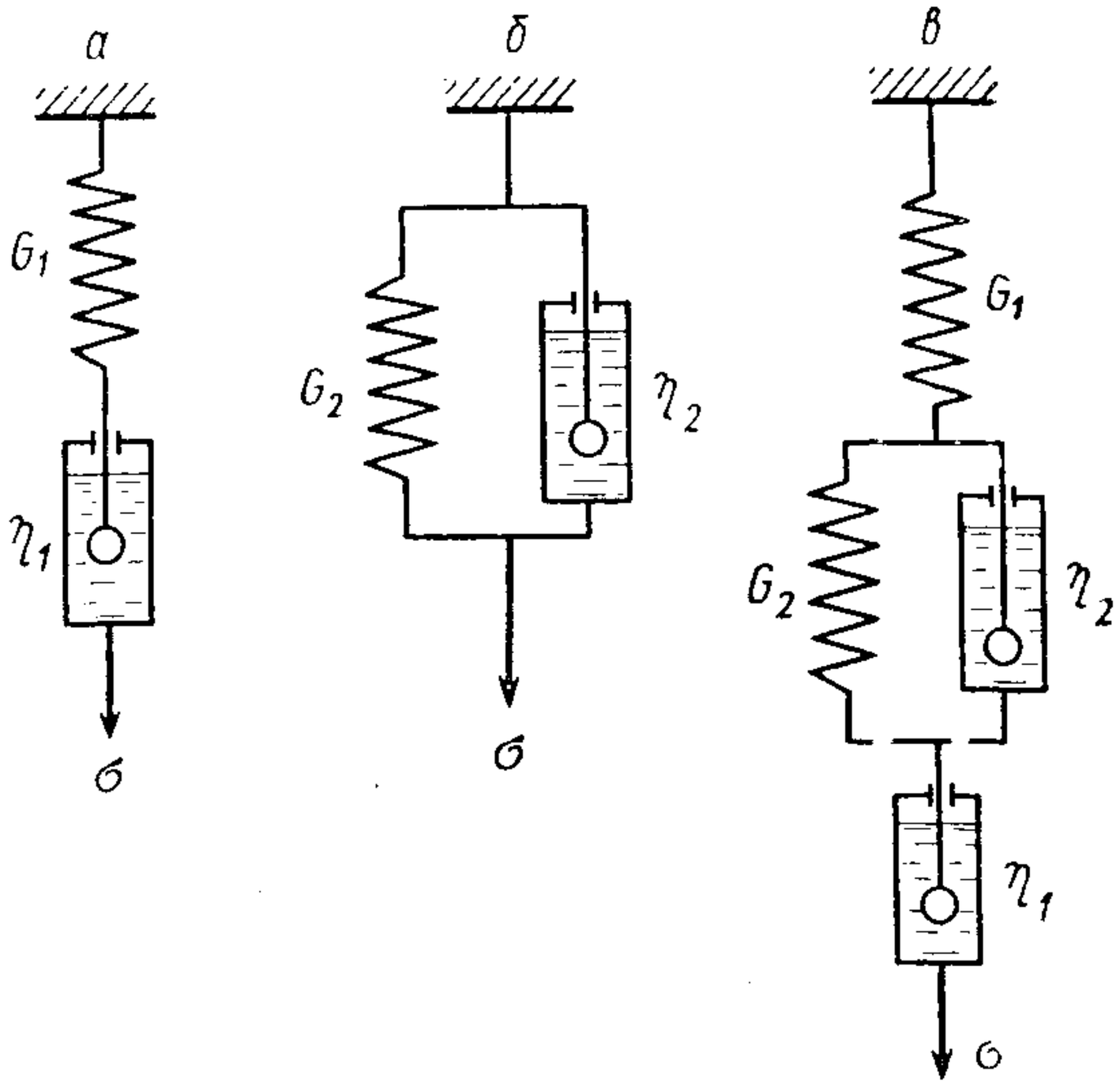


Рис. VI-27. Механические модели Максвелла (*а*), Кельвина — Фойгта (*б*) и объединенная модель (*в*)

$$\varepsilon_{общ} = \sigma\frac{1}{G_1} + \sigma\frac{1}{G_2}\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) + \sigma\frac{t}{\eta_3}. \qquad \text{(VI-26)}$$

Эти три типа деформации и проявляются на кривой ползучести для объединенной модели (рис. VI-28), хотя они лишь ка-

чественно передают поведение реального линейного полимера, так как учитывают лишь одно время релаксации. Лучшего совпадения можно достигнуть последовательным соединением объединенных моделей с различными значениями упругости и вязкости в параллельно соединенных элементах, т. е. при воспроизводстве процессов с различными временами релаксации.

Упругий гистерезис. Замедленное развитие высокоэластической деформации может существенно сказаться на характере зависимости нагружение — разгружение, что проявляется в несовпадении значений деформации при нагружении и при снятии нагрузки для

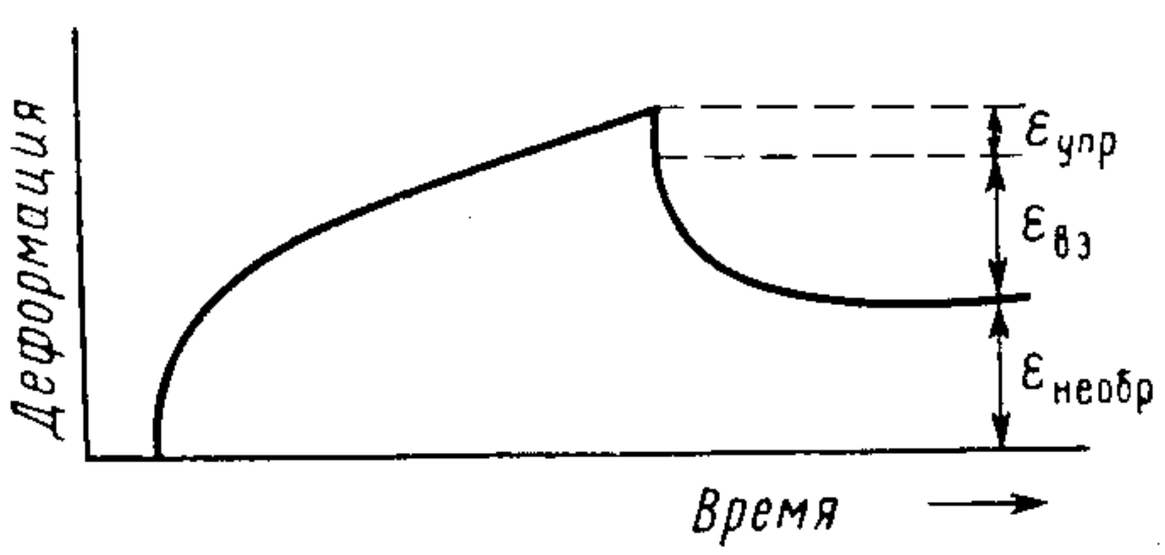


Рис. VI-28. Изменение во времени деформации объединенной модели [уравнение (VI-22)]

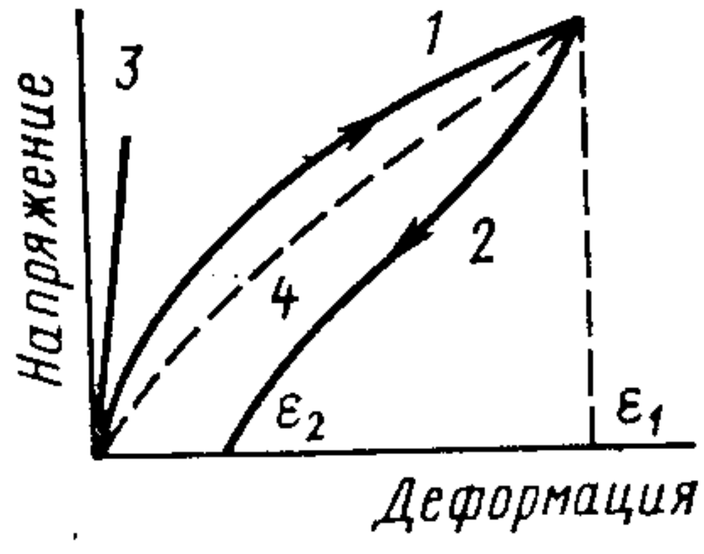


Рис. VI-29. Петля упругого гистерезиса:

1 — нагружение; *2* — разгружение; *3* — быстрое нагружение — разгружение; *4* — равновесная кривая

одних и тех же значений последней (рис. VI-29). Гистерезисная петля на рис. VI-29 может и не проявиться, если возрастание нагрузки происходит очень быстро или, наоборот, очень медленно. При быстром нагружении в образце не успевают произойти необходимые для развития высокоэластической деформации перегруппировки сегментов и конформационные переходы и образец полимера будет вести себя, как обычное твердое тело, — в нем обнаружится только практически мгновенно развивающаяся обычная упругая деформация (рис. VI-29, кривая *3*).

При медленном осуществлении цикла нагружение — разгружение в образце успевают произойти необходимые конформационные переходы макромолекул и фиксируемая деформация является равновесной высокоэластической.

Площадь, ограничиваемая гистерезисной петлей напряжение — деформация, пропорциональна работе, теряемой в одном цикле деформирования. Действительно, площадь под верхней ветвью кривой равна $\int_0^{\varepsilon_1} \sigma_1 d\varepsilon$, а под нижней $\int_{\varepsilon_1}^{\varepsilon_2} \sigma_2 d\varepsilon$; отсюда площадь петли $S_п = \int_0^{\varepsilon_1} \sigma_1 d\varepsilon + \int_{\varepsilon_1}^{\varepsilon_2} \sigma_2 d\varepsilon = \int_0^{\varepsilon_1} \sigma_1 d\varepsilon - \int_{\varepsilon_2}^{\varepsilon_1} \sigma_2 d\varepsilon$. Произведение под знаком интеграла представляет собой удельную работу: $\sigma d\varepsilon = \frac{f}{S} \frac{dl}{l_0} =$

$= \frac{f\,dl}{V} = \frac{dA}{V}$, где f — приложенная сила; S — площадь поперечного сечения образца; l_0 — его исходная длина; dl — приращение длины при деформировании; V — объем образца. Следовательно, площадь петли пропорциональна разнице между работой, затраченной на деформирование при нагружении и возвращенной при сокращении образца. Чем больше площадь петли, тем больше механической работы теряется в цикле нагружение — разгружение, превращаясь в тепловую энергию. Как видно, площадь петли гистерезиса характеризует механические потери в полимере при его деформировании.

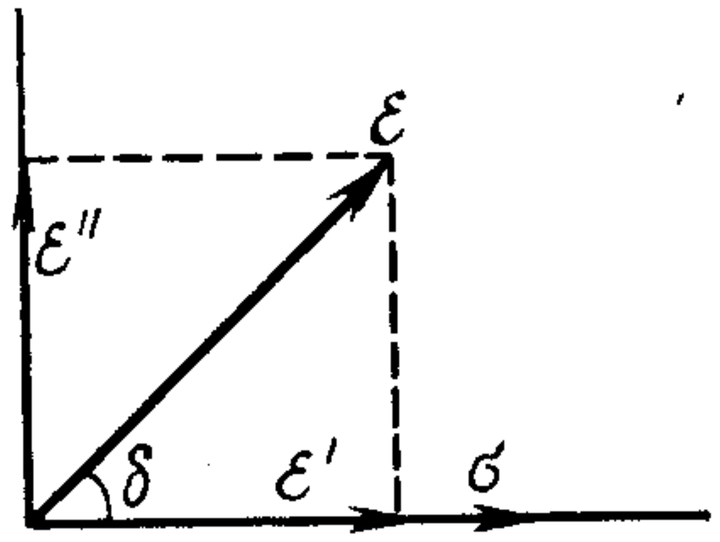


Рис. VI-30. Отставание деформации от напряжения при периодическом нагружении вязкоупругого тела

Релаксационные явления при периодических нагрузках. В реальных случаях изделия из полимеров часто подвергаются воздействию периодически повторяющихся нагрузок, когда циклы нагружение — разгружение повторяются многократно. Поскольку любую периодическую функцию можно представить суммой синусоидальных путем разложения в ряд Фурье, анализ поведения полимера под действием периодических воздействий сводится к рассмотрению воздействия на него синусоидально изменяющейся нагрузки:

$$\sigma = \sigma_0 \sin \omega t, \qquad \text{(VI-27)}$$

где ω — круговая частота.

При приложении такой нагрузки к упругому твердому телу его деформация также будет изменяться синусоидально:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t. \qquad \text{(VI-28)}$$

Подставив уравнение (VI-27) в выражение для закона течения идеальных жидкостей $\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt}$, получим

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\sigma_0}{\eta} \sin \omega t \qquad \text{(VI-29)}$$

и после интегрирования

$$\varepsilon = -\frac{\sigma_0}{\eta\omega} \cos \omega t = \frac{\sigma_0}{\eta\omega} \sin\left(\omega t - \frac{\pi}{2}\right). \qquad \text{(VI-30)}$$

Как видно, в вязкой жидкости в результате воздействия синусоидального напряжения возникает также синусоидальная деформация, сдвинутая относительно синусоиды напряжения на угол $\pi/2$.

При деформации вязкоупругого тела (линейный аморфный полимер с замедленной высокоэластичностью) также может наблюдаться отставание деформации от напряжения, но на величину,

меньшую 90°. Обычно это отставание характеризуют углом сдвига фаз δ:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t - \delta). \qquad \text{(VI-31)}$$

Это означает, что измеряемая полная деформация складывается из двух частей (рис. VI—30): действительной ε', совпадающей по фазе с напряжением, и мнимой ε'', сдвинутой по фазе от напряжения на 90°, при этом

$$\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon'', \qquad \text{(VI-32)}$$

где $i = \sqrt{-1}$.

Если первоначально задана синусоида напряжения, т. е. $\sigma = \sigma'$, то аналогичное выражение справедливо и для комплексного модуля

$$G = G' + G''. \qquad \text{(VI-33)}$$

Отношение $\varepsilon''/\varepsilon' = \operatorname{tg}\delta$ — тангенс угла механических потерь — служит количественной мерой механических потерь при периодических воздействиях (аналогично $\operatorname{tg}\delta = G''/G'$).

Из изложенного очевидно, что площадь петли упругого гистерезиса и угол сдвига фаз δ взаимосвязаны. Действительно, подставив в выражение для площади петли упругого гистерезиса функции напряжения и деформации [уравнения (VI-27) и (VI-31)], получим после преобразований

$$S_п = \pi\sigma_0\varepsilon_0 \sin\delta. \qquad \text{(VI-34)}$$

Это уравнение является основой для экспериментального определения угла сдвига фаз δ по площади петли. Уже после нескольких циклов нагружение — разгружение площадь петли принимает устойчивую форму, не изменяющуюся при дальнейшем циклировании нагрузки. Поскольку амплитуды напряжения σ_0 и деформации ε_0 задаются условиями опыта, из экспериментально определяемой площади петли можно по уравнению (VI-34) вычислить угол сдвига фаз и долю рассеиваемой в виде теплоты механической энергии.

Величина угла сдвига фаз зависит от температуры и частоты внешнего механического воздействия. Теоретически получено следующее соотношение между тангенсом угла механических потерь, частотой и временем релаксации (т. е. температурой):

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{D_1\omega\tau}{D_1 + D_0(1 + \omega^2\pi^2)}, \qquad \text{(VI-35)}$$

где D_0 и D_1 — величины, обратные упругому модулю ($D_0 = 1/G_0$) и равновесному модулю эластичности ($D_1 = 1/G_\infty$).

На рис. VI-31 представлены зависимость от температуры и частоты тангенса угла механических потерь и действительной части комплексного модуля: как видно, с ростом температуры G' понижается, а с повышением частоты — увеличивается. Зависимость $\operatorname{tg}\delta$ от частоты и температуры выражается кривыми с максимума-

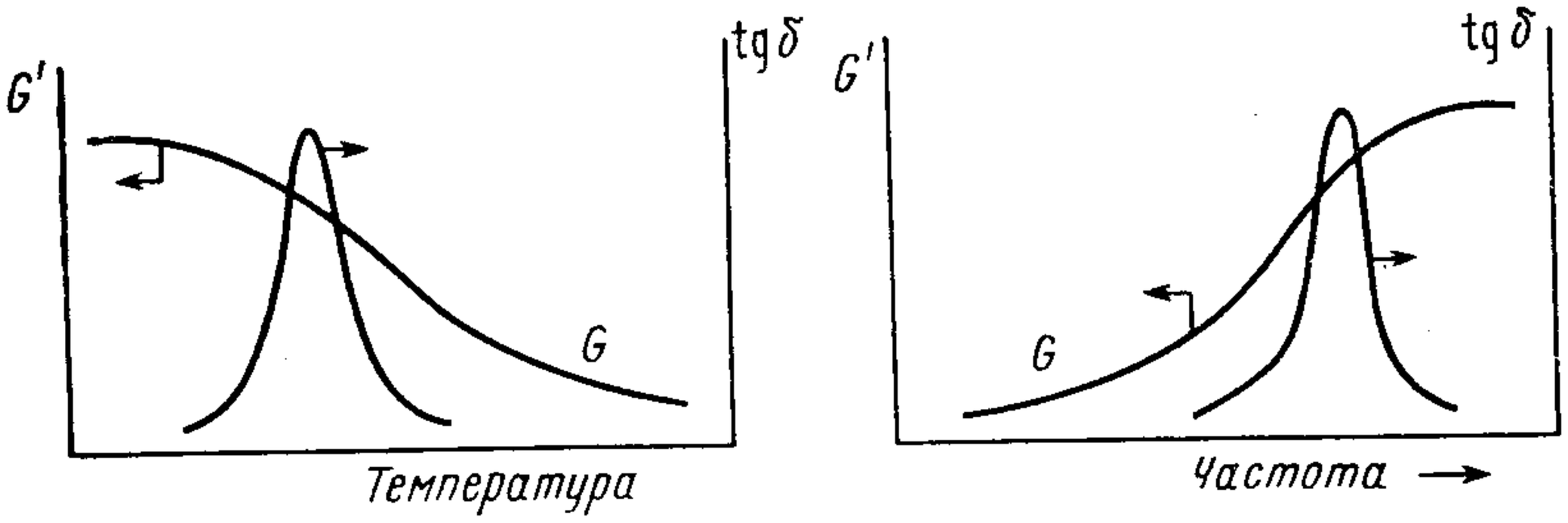


Рис. VI-31. Температурная и частотная зависимости tg δ и действительного модуля G'

ми. При анализе деформационного поведения вязкоупругого тела под действием периодической нагрузки показано, что максимум наблюдается при частоте $\omega = G/\eta$. Так как частота — величина, обратная длительности одного цикла нагружение — разгружение ($\omega = 1/t$) и $\tau = \eta/G$, то очевидно, что максимальные гистерезисные потери достигаются при $t = \tau$, т. е. когда время действия силы (определяемое частотой ω) совпадает по величине со временем релаксации.

§ 3. Методы определения физических состояний полимеров

Температурная зависимость любого свойства, связанного с тепловым движением, может быть использована для оценки физического (релаксационного) состояния полимера и температур перехода между ними.

Термомеханический метод — основан на определении величины деформации в зависимости от температуры, при этом характер прилагаемой нагрузки может быть различным — постоянно действующая или периодически прилагаемая на определенный промежуток времени, а также циклическая. Зависимость деформации от температуры, получившая название термомеханической кривой и представленная в общем виде на рис. VI-32, позволяет сделать заключения о температурных интервалах существования полимера в том или ином физическом состоянии. Область *I* (рис. VI-32), в которой упругие деформации являются небольшими по величине и энергетическими по природе, соответствует стеклообразному состоянию. По достижении T_c начинает проявляться сегментальная подвижность и макромолекулы приобретают некоторую способность к конформационным переходам, хотя они еще и затруднены высокой вязкостью и осуществляются замедленно — температурный интервал T_c соответствует переходу полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние. При T_c достигает максимального значения угол сдвига фаз между напряжением и деформацией в случае воздействия циклических нагрузок и наблюдаются максималь-

ные потери механической энергии. Температурная область *II* соответствует развитому высокоэластическому состоянию: фиксируемые в ней деформации являются равновесными высокоэластическими, обусловленными конформационными переходами макромолекул в поле механических сил. По мере приближения к интервалу текучести начинают постепенно проявляться взаимные перемещения макромолекул, т. е. развиваться деформация течения — выше $T_т$ полимер находится в вязкотекучем состоянии (область *III*).

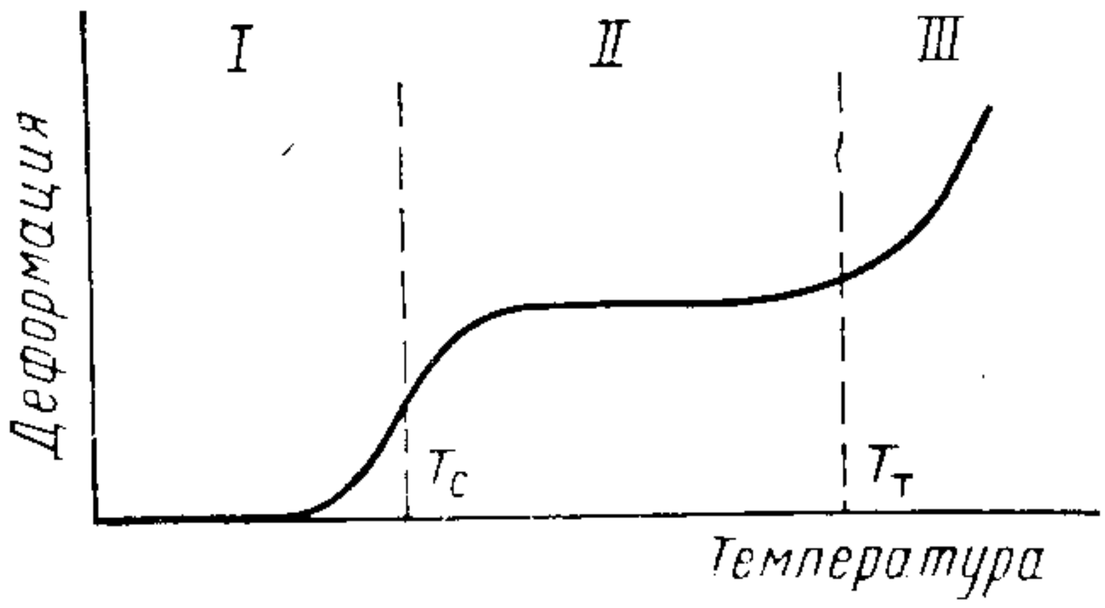


Рис. VI-32. Термомеханическая кривая линейного аморфного полимера

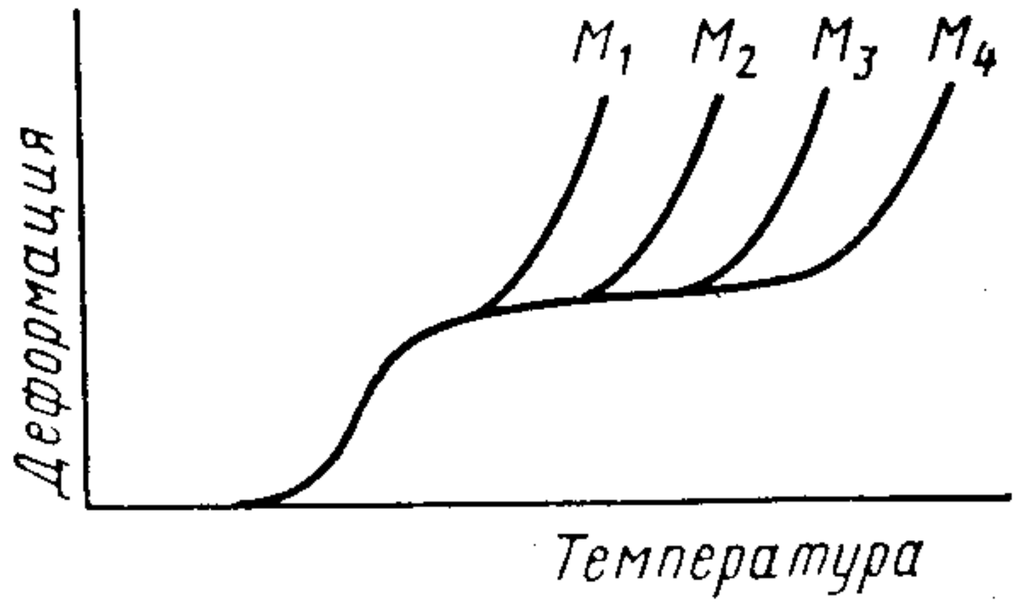


Рис. VI-33. Термомеханические кривые линейных аморфных полимергомологов ($M_1 < M_2 < M_3 < M_4$)

В тех случаях, когда полимер имеет редкие поперечные связи, вязкотекучее состояние отсутствует и высокоэластическая деформация проявляется вплоть до температуры начала разложения полимера, выше которой ход термомеханической кривой имеет сложный характер. При увеличении частоты пространственной сетки высокоэластическая деформация уменьшается и, когда число поперечных связей превысит одну на каждый сегмент, трехмерный полимер будет деформироваться как обычное твердое тело, т. е. высокоэластическая деформация перестанет проявляться.

В ряду высокомолекулярных линейных полимергомологов температура стеклования не зависит от молекулярной массы, так как она определяется лишь размером среднестатического сегмента; в то же время с увеличением размеров цепей становятся более трудноосуществимыми их взаимные перемещения и они происходят при более высокой температуре. Следовательно, с ростом молекулярной массы линейного аморфного полимера происходит повышение температуры текучести (рис. VI-33), т. е. расширяется температурная область высокоэластического состояния. Каргин и Соголова установили эмпирическую зависимость между температурами стеклования $T_с$, текучести $T_т$ и молекулярной массой:

$$\lg n = \lg n_с + \frac{B(T_т - T_с)}{C + (T_т - T_с)}, \qquad \text{(VI-36)}$$

в которой n и $n_с$ — степени полимеризации макромолекулы и одного сегмента; B и C — константы для данного полимергомологического ряда. При действии циклических нагрузок по зависимо-

стям деформация — напряжение экспериментально определяют амплитуды деформации — получаемые для линейных аморфных полимеров температурные зависимости амплитуды деформации ε_0 аналогичны приведенной на рис. VI-32 термомеханической кривой.

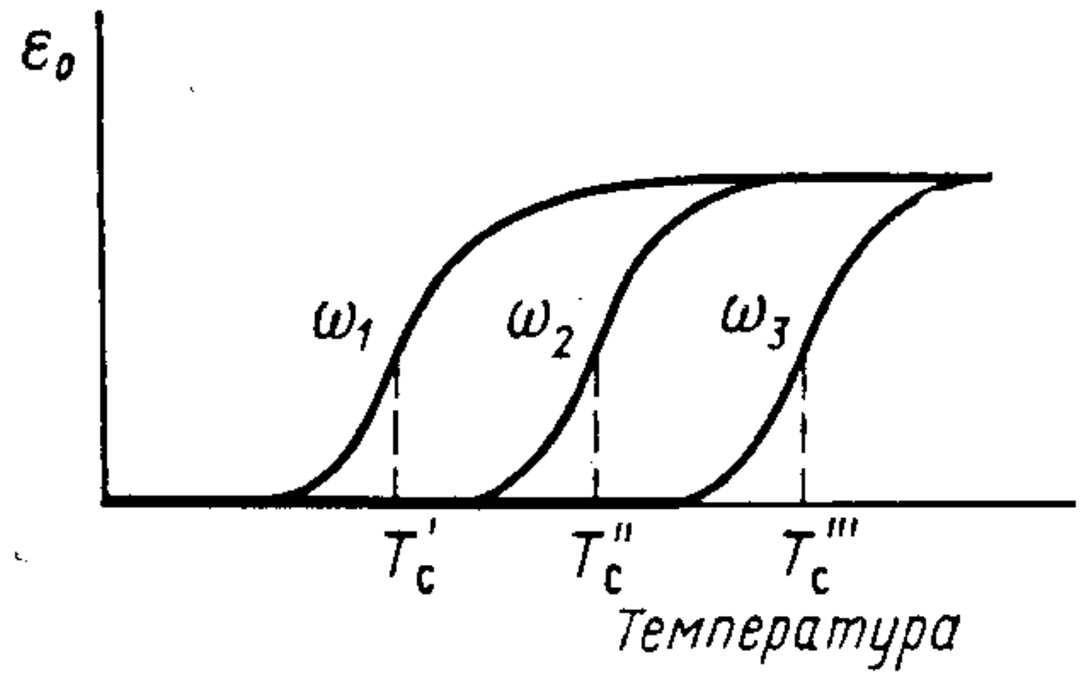


Рис. VI-34. Температурная зависимость амплитуды деформации при различных частотах ($\omega_1 < \omega_2 < \omega_3$)

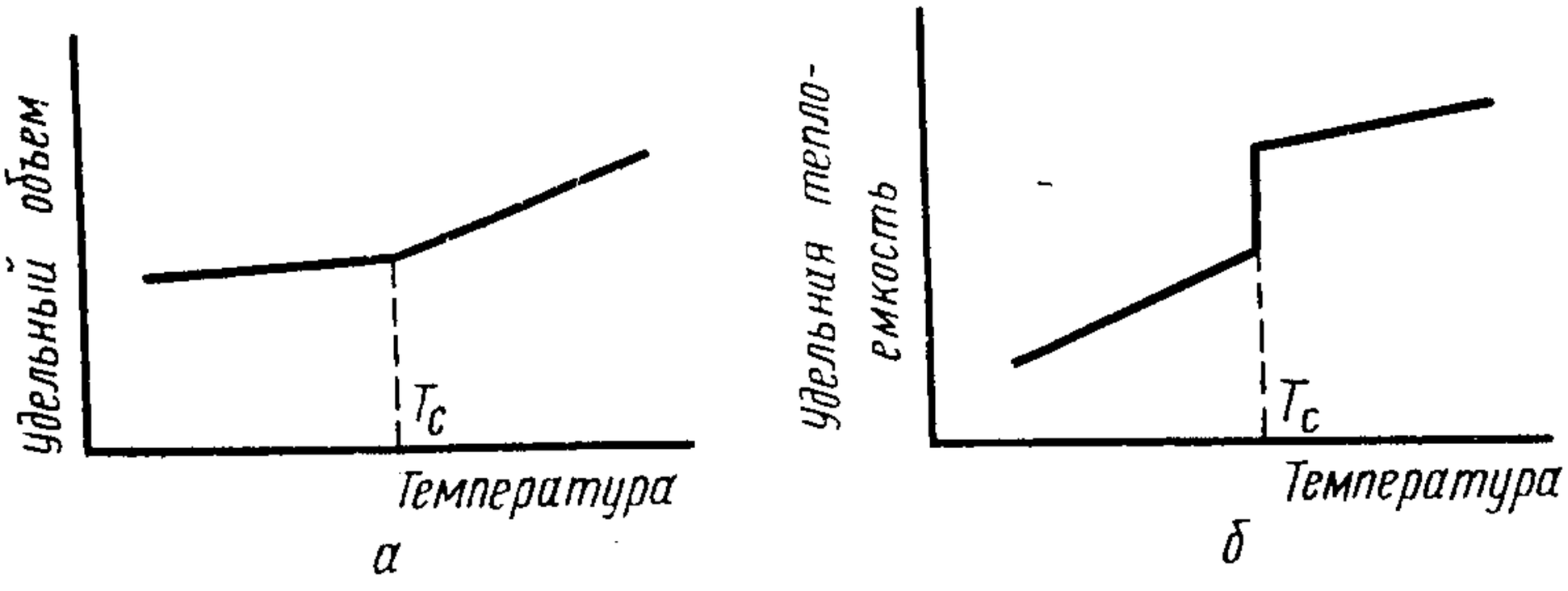


Рис. VI-35. Температурная зависимость удельного объема (*а*) и удельной теплоемкости (*б*)

Температура стеклования, определяемая термомеханическим методом, существенно зависит от времени действия силы на образец при каждом измерении деформации или от частоты при циклическом деформировании. Так с повышением частоты прилагаемой нагрузки температура стеклования повышается (рис. VI-34). Ниже приведены значения T_c натурального каучука, определенные при различной частоте циклической нагрузки:

Частота ω, $с^{-1}$	0,0167	0,167	1,67	16,7	$2 \cdot 10^6$	$8 \cdot 10^6$
T_c, °С	—61	—56	—49	—43	—14	—2

Если термомеханическую кривую записывают при постоянно приложенной нагрузке (ее величину подбирают с учетом медуля эластичности испытуемого полимера), то высокоэластическая деформация проявляется при минимальной температуре, однако она остается выше, чем T_c, определенные другими методами, не связанными с механическим нагружением.

Дилатометрический метод основан на измерении удельного объема полимера (рис. VI-35, *а*); в связи с различной величиной свободного объема в стеклообразном и высокоэластическом состояниях и скоростью его изменения при нагревании или охлаждении на зависимости $V_{уд} — T$ появляется изгиб, по положению которого и определяют T_c.

Температурная зависимость теплоемкости. В интервале стеклования вследствие размораживания сегментальной подвижности происходит скачкообразное увеличение теплоемкости (рис. VI-35, *б*); по точке перегиба на рис. VI-35, *б* и определяют T_c. Однако чаще проводят нагревание образца полимера в калориметре со скоростью до нескольких десятков градусов в минуту. В момент стеклования и резкого повышения теплоемкости происходит временное понижение температуры образца — T_c определяют по положению минимума.

Диэлектрический метод основан на определении температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь. Как известно, помещенный в электрическое поле диэлектрик может подвергаться поляризации, причем возможность и величина поляризации зависят от температуры образца и частоты приложенного поля. При достаточно низких температурах, когда время релаксации τ велико, молекулы диэлектрика вследствие их низкой подвижности при всех частотах не «реагируют» на поле и диэлектрик ведет себя как неполярное тело. При этом возможна только поляризация, обусловленная деформацией молекул под действием поля, а диэлектрическая проницаемость имеет минимальное постоянное значение ε_∞.

При достаточно высоких температурах или очень низких частотах перемещение молекул диэлектрика следует за изменением поля, ориентационная поляризация развивается полностью, а диэлектрическая проницаемость при частоте $\omega \to 0$ достигает максимальной статической величины ε_0. В температурном интервале, в котором происходит размораживание подвижности молекул диэлектрика, наблюдается отставание вектора тока в диэлектрике от аналогичного вектора внешнего электрического поля на угол δ, называемый углом диэлектрических потерь и являющимся количественной мерой энергии внешнего электрического поля, идущей на нагревание диэлектрика.

По аналогии с механическими динамическими измерениями при диэлектрических исследованиях полимеров используют понятие обобщенной диэлектрической поляризации ε, которая является комплексной функцией действительной и мнимой диэлектрической проницаемости:

$$\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon'', \qquad \text{(VI-37)}$$

при этом $i = \sqrt{-1}$, отношение $\varepsilon''/\varepsilon' = \operatorname{tg}\delta$ — тангенс угла диэлектрических потерь. Вещественная ε' и мнимая ε'' части обобщенной диэлектрической проницаемости связаны с частотой ω и временем релаксации τ следующими соотношениями:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2}, \qquad \text{(VI-38)}$$

$$\varepsilon'' = (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}. \qquad \text{(VI-39)}$$

Из диэлектрических измерений определяют значения tg δ при различных температурах и строят зависимости типа приведенной в общем виде на рис. VI-36 для аморфного полимера. Пики на температурной зависимости tg δ обозначают начальными буквами греческого алфавита, начиная с высокотемпературного. В случае аморфных полимеров высокотемпературная область диэлектрических потерь (α-переход) обычно соответствует стеклованию, а положение максимума этого пика принимают за T_c. Релаксационную область α-перехода также называют областью *дипольно-сегментальных потерь*. В зависимости от химического строения составных повторяющихся звеньев (наличия или отсутствия в них полярных связей) ниже T_c могут наблюдаться области диэлектрических потерь, связанные с проявлением подвижности отдельных групп и радикалов (так называемые *дипольно-групповые потери*). Число таких переходов зависит только от химического строения полимера. Так, на температурной зависимости tg δ полистирола наблюдается только один пик дипольно-сегментальных потерь; для полиэтилметакрилата $-\left[-CH_2C(CH_3)(COOC_2H_5)-\right]_n-$ кроме α-перехода

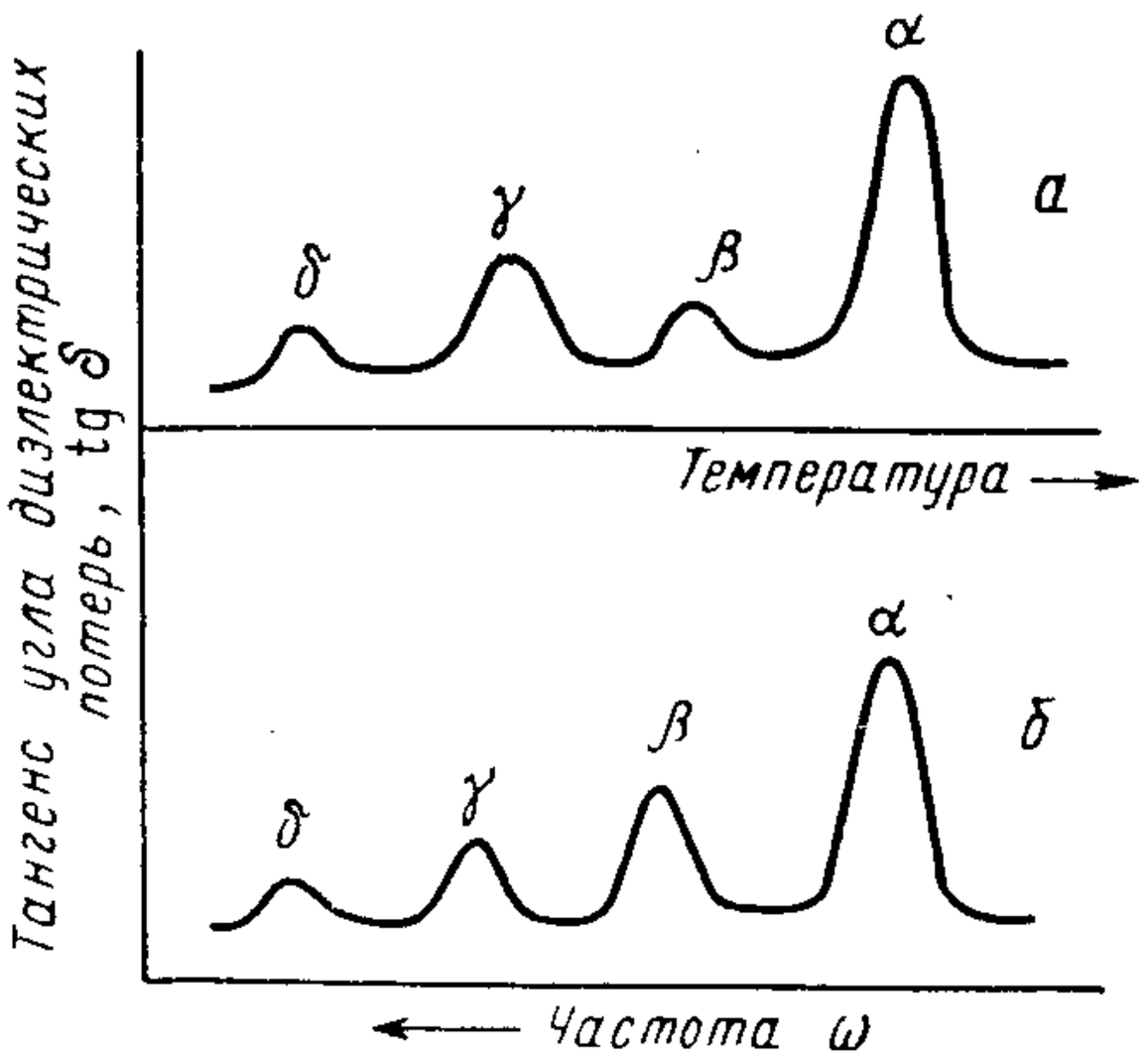


Рис. VI-36. Общий вид температурной (*а*) и частотной зависимости (*б*) тангенса угла диэлектрических потерь для аморфного полимера

проявляется еще область релаксации (β-переход), обусловленная проявлением подвижности полярных сложно-эфирных связей. Введение в β-положение этильного радикала последнего полимера атома хлора, т. е. переход к поли-β-хлорэтилметакрилату $-\left[-CH_2-C(CH_3)(COOCH_2CH_2Cl)-\right]_n-$ приводит к появлению еще одного пика дипольно-групповых потерь, соответствующего размораживанию подвижностей диполей C—Cl.

Положение релаксационных пиков на температурной шкале зависит от частоты электрического поля: с ее повышением все переходы смещаются в область более высоких температур. Поэтому

при определении T_c диэлектрическим методом необходимо обязательно указывать частоту поля, при которой проведено измерение.

Динамический механический метод. Если полимер не содержит полярных связей и группировок, то определение T_c и анализ особенностей теплового движения более мелких, чем сегмент, кинетических элементов проводят динамическим механическим методом — находят температурную зависимость тангенса угла механических потерь. Для определения используют различные конструкции крутильного маятника; принципиальная схема одного

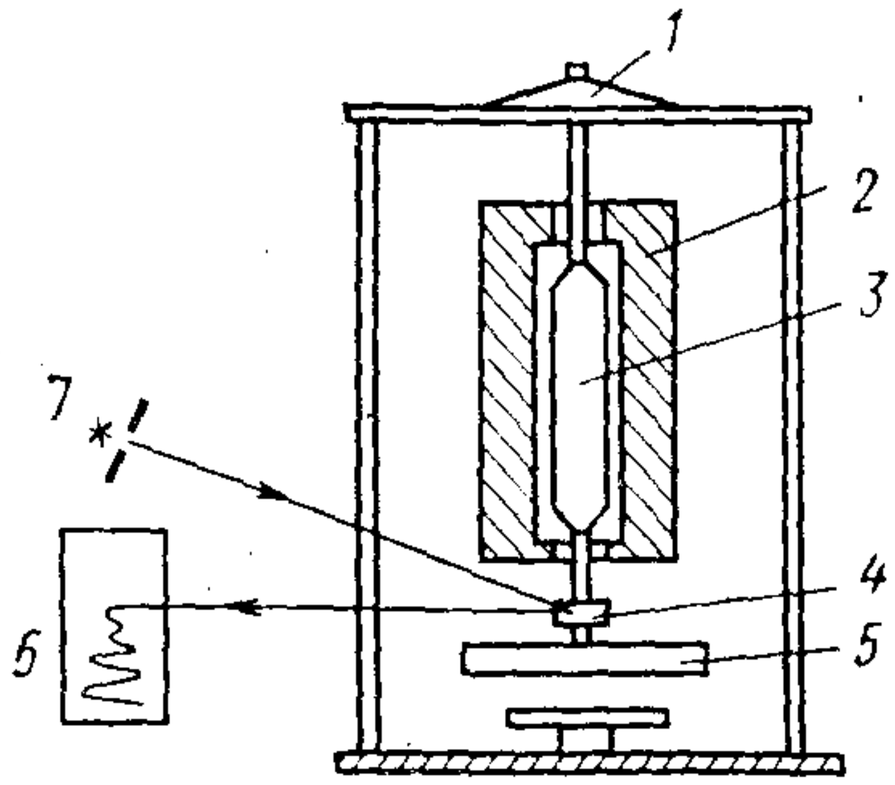


Рис. VI-37. Принципиальная схема устройства крутильного маятника:
1 — пускатель; *2* — термостат; *3* — образец полимера; *4* — зеркальце; *5* — инерционный диск; *6* — движущаяся фотобумага; *7* — источник света

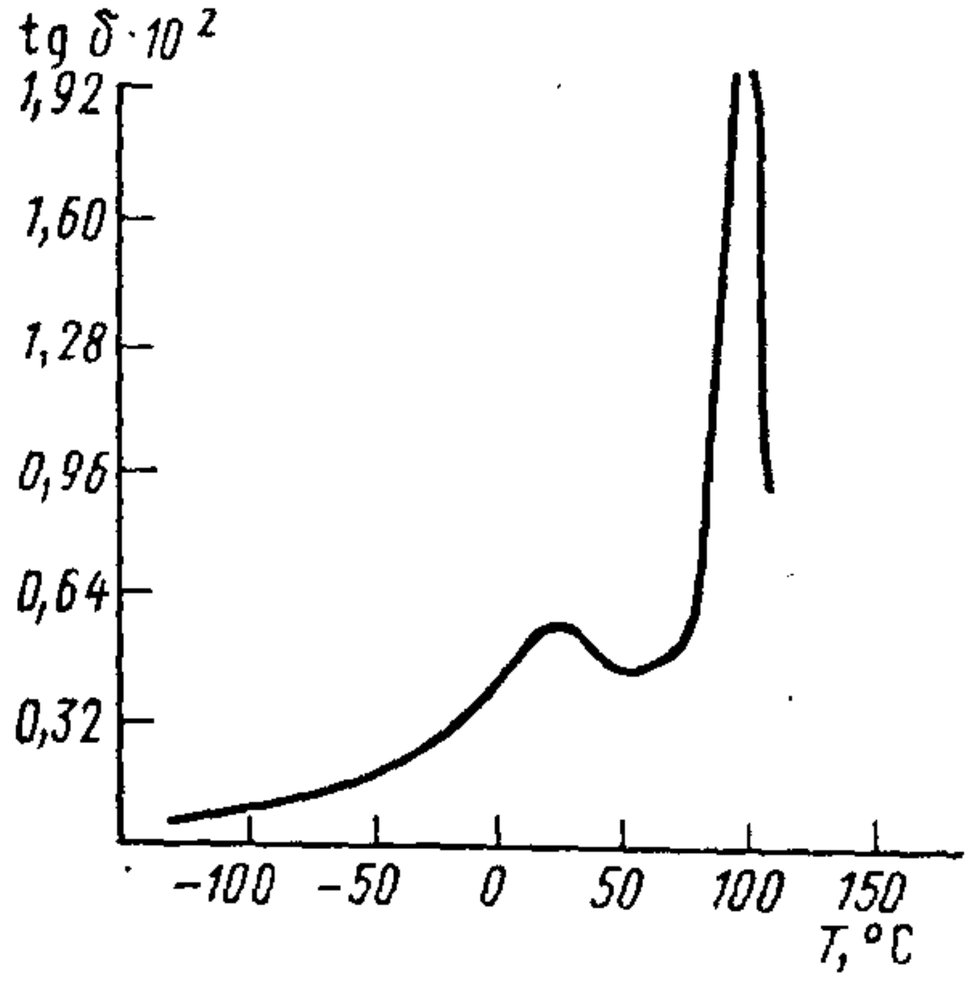


Рис. VI-38. Температурная зависимость тангенса угла механических потерь для полиметилметакрилата

из таких приборов представлена на рис. VI-37. Испытуемый образец полимера *3* крепится на подвесе к пускателю *1*, а снизу образца закреплен инерционный диск с зеркальцем *4* для фиксации колебаний. Перед началом измерений инерционный диск закручивают на определенный постоянный угол, а затем с помощью пускателя *1* его приводят в действие. Колебания диска, обусловленные упругими свойствами образца полимера, фиксируют на фотобумаге. Из полученных диаграмм затухающих колебаний, амплитуда и форма которых зависят от физического состояния испытуемого полимера, рассчитывают логарифм декремента затухания Δ, который пропорционален тангенсу угла механических потерь $\Delta \simeq \operatorname{tg}\delta/\pi$. Приведенная на рис. VI-38 температурная зависимость $\operatorname{tg}\delta$ для полиметилметакрилата была интерпретирована следующим образом. Первый релаксационный максимум при 20° обусловлен движением боковых эфирных групп (область дипольно-групповых механических потерь), а основной переход около 100° соответствует стеклованию (дипольно-сегментальные механические потери).

Метод ядерного магнитного резонанса. Ядра атомов элементов, имеющих магнитное спиновое число $^1/_2$ и располагающиеся в отсутствие внешнего магнитного поля в пространстве статистически, будучи помещенными в сильное внешнее магнитное поле, ориентируют магнитные моменты вдоль поля или против него (рис. VI-39): происходит расщепление уровней магнитной энергии ядер, а разница энергии этих уровней соответствует

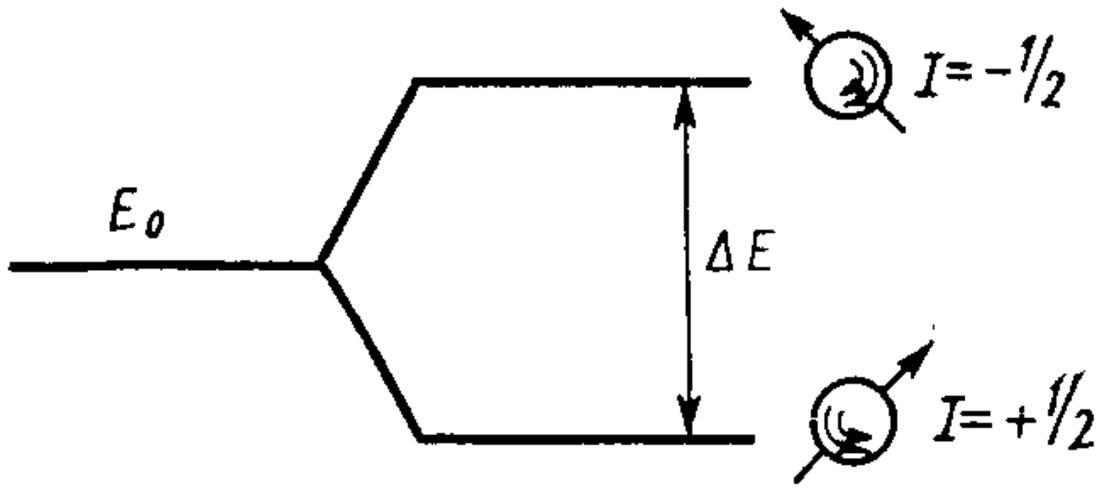


Рис. VI-39. Схема расщепления уровней магнитной энергии ядер во внешнем магнитном поле ($J = \pm 1/2$ — магнитный момент ядра)

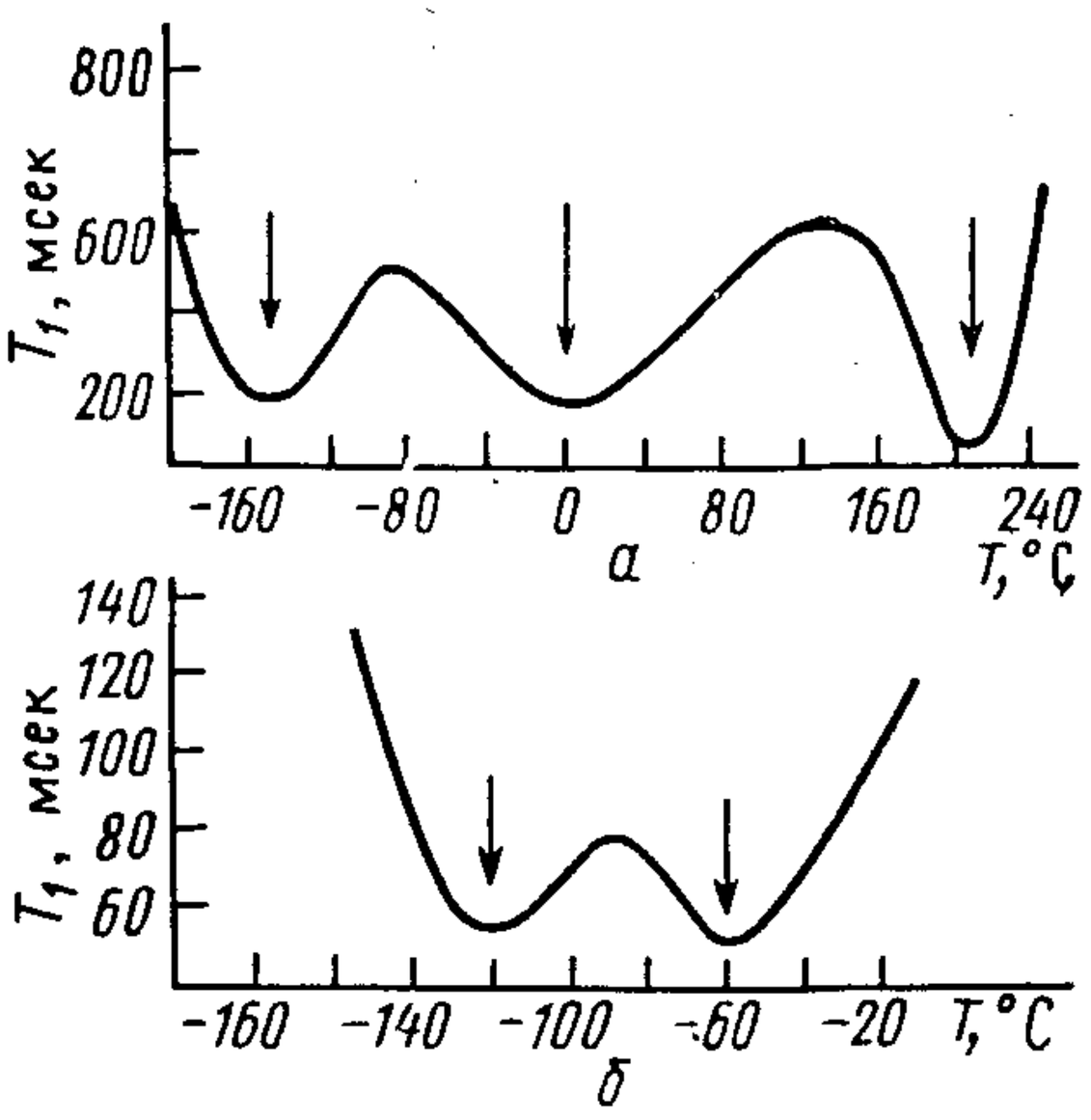
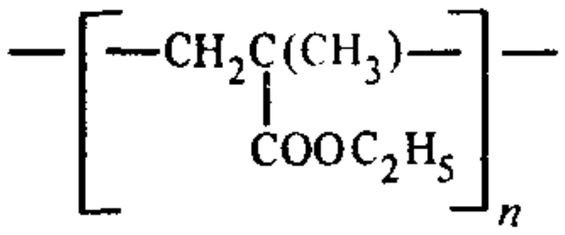


Рис. VI-40. Температурная зависимость времени спин-решеточной релаксации для полиэтилметакрилата



(*а*) и полиди-*н*-бутоксифосфазена $-[-N=P(OC_4H_9\text{-}н)_2]_n-$ (*б*)

энергии электромагнитного излучения радиочастотного диапазона $\Delta E = h\nu$ ($\nu = 3 \cdot 10^6 - 3 \cdot 10^{10}$ Гц), что соответствует длине волны $\lambda = 1 - 10 \cdot^4$ см. Во внешнем магнитном поле ориентация магнитных моментов большого числа ядер соответствует нижнему энергетическому уровню — наблюдается больцмановское распределение ядер по уровням энергии. Однако если на образец вещества (полимера), помещенный в магнитное поле, воздействовать импульсным радиоизлучением с энергией, соответствующей всем возможным переходам между расщепленными уровнями в системе, то большая часть ядер ориентируется магнитными моментами против внешнего магнитного поля — происходит насыщение верхнего уровня. Однако тепловое движение, создавая локальные флуктуирующие магнитные поля, постепенно возвращает систему к исходному больцмановскому распределению ядер между уровнями их магнитной энергии. Время, в течение которого система ядер возвращается в исходное состояние, называют *временем спин-решеточной релаксации* и обозначают T_1. Его рассчитывают из получаемых

экспериментально кривых спада магнитной поляризации ядер (спада свободной индукции) в образце полимера, помещенного во внешнее магнитное поле и подвернутого при данной температуре импульсному воздействию радиоизлучения с широким спектром длин волн. На рис. VI-40 приведены температурные зависимости T_1 для полиэтилметакрилата и поли-ди-*н*-бутоксифосфазена. У полиэтилметакрилата (так же, как и метил- или бутилметакрилатов) наблюдается три перехода (минимумы на зависимости T_1 от температуры): переход около 200° связан с движением сегментов, при 0° — с совместным движением боковых метильной и эфирной групп и при —150° — переход, обусловленный движением только эфирных алкильных групп. В случае полиди-*н*-бутоксифосфазена наблюдается лишь два перехода: при —120° (движением боковых алкокси-радикалов) и при —60° (стеклование).

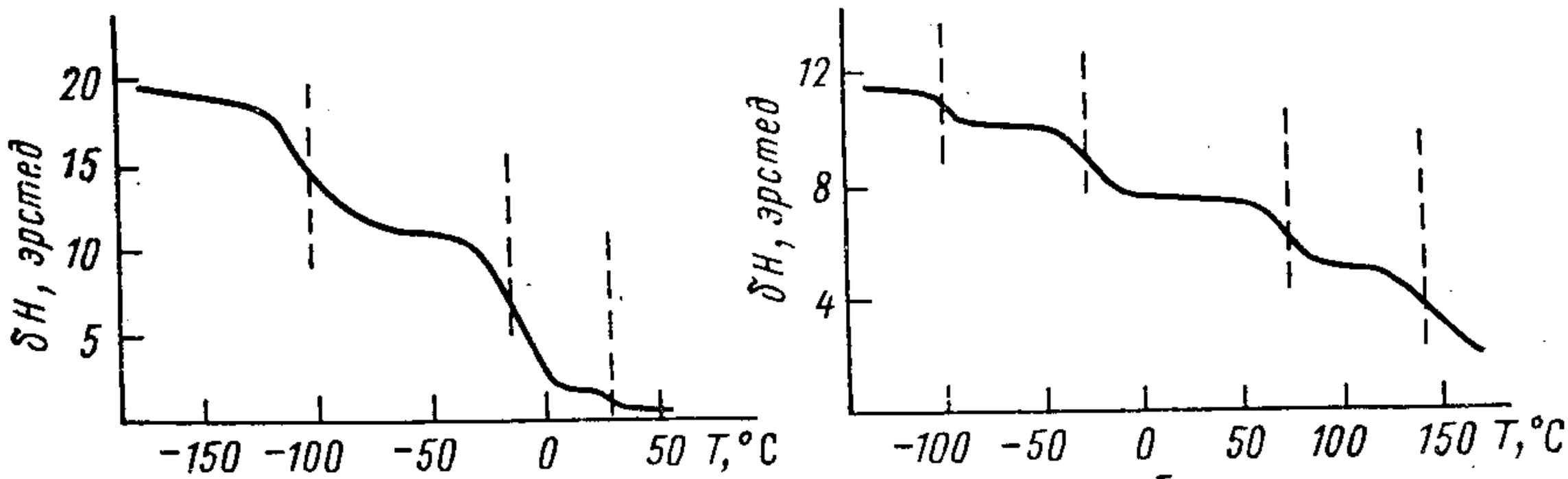


Рис. VI-41. Температурная зависимость ширины линий (δH) на спектрах ЯМР полиизобутилена (*а*) и полиметилметакрилата (*б*)

Кроме импульсного метода ЯМР для определения T_c и других переходов в полимерах используют также метод ЯМР широких линий. Известно, что изменение характера теплового движения в веществе сказывается на форме сигналов спектров ЯМР: наиболее узкие сигналы дают жидкие вещества, а на спектрах твердых соединений происходит значительное уширение сигналов. Поэтому переход твердый — высокоэластический — вязкотекучий полимер должен сопровождаться сужением линий на спектре ЯМР полимера. Зависимость ширины линии спектра ЯМР полиизобутилена от температуры (рис. VI-41, *а*) имеет несколько перегибов. Первый переход при —100° связан с размораживанием подвижности CH_3-групп (их вращением вокруг осей связей с главной цепью); второй переход в интервале от —30 до +10° обусловлен проявляющейся сегментальной подвижностью; третий переход при 30—40° относят к движениям более крупных, чем сегмент, участков макромолекул (возможно, кооперативным движениям сегментов).

В случае спектральной линии полиметилметакрилата наблюдаются четыре области сужения (рис. VI-41, *б*): переход при 75° обусловлен присутствием в образце незначительных количеств во-

ды, а остальные связаны с проявлением подвижности CH_3-групп (около —100°), сложноэфирных фрагментов (~—50°) и сегментальной подвижности (около 140°).

Значение температуры стеклования, найденные различными методами, могут существенно различаться; при использовании термомеханического метода получают наибольшие величины T_c (их иногда обозначают $T_c^{мех}$), в то время как найденные структурными методами (дилатометрическим, диэлектрическими и ЯМР) значения T_c ($T_c^{стр}$) оказываются более низкими. Видимо, указанные структурные методы фиксируют лишь появление начальной сегментальной подвижности, которой оказывается еще недостаточно для развития высокоэластической деформации.

Поэтому приводимые в литературе значения T_c одного и того же полимера могут быть различными. Обязательными при их определении должны быть кроме указания метода еще и точное определение условий: скорость нагревания или охлаждения (все методы), время действия нагрузки (механические методы), частота приложенного поля (диэлектрический метод). Ниже приведены определенные дилатометрическим методом температуры стеклования некоторых полимеров. Дилатометрический метод наименее чувствителен к скорости нагревания: при изменении скорости нагревания на один порядок значения T_c изменяются всего на несколько градусов, что, учитывая точность метода (± 5), позволяет сопоставлять данные разных работ без указания скорости нагревания:

Полимер	T_c, °C
Политетрафторэтилен	—150 * ($T_{пл}$ = 327°)
Полидиметилсилоксан	—120 * ($T_{пл}$ = —70°)
Полиизобутилен	—75
Натуральный каучук	—70
Поли-*бис*-трифторэтоксифосфазен	—65
Полихлорпрен	—40
Полибутадиен	—40
Поливинилиденхлорид	—17
Полиэтилен	—20 * ($T_{пл}$ = 130°)
Полиметилакрилат	10
Поливинилацетат	28
Полиэтилметакрилат	50
Поливинилхлорид	80
Полистирол	100
Полиметилметакрилат	100
Полиакрилонитрил	Выше температуры разложения
Ацетат целлюлозы	То же

* Приведена T_c аморфной фазы; в скобках указаны температуры плавления кристаллической фазы.

Могут существенно различаться и определенные различными методами температуры переходов ниже T_c, соответствующих одним и тем же видам движений. Точно так же не все они могут проявляться при использовании данного метода. Поэтому отнесение релаксационных переходов в полимерах обычно производят при сравнительном анализе результатов нескольких методов.

§ 4. Стеклообразное состояние полимеров

По мере понижения температуры полимера, находящегося в высокоэластическом релаксационном состоянии, интенсивность поступательных, а затем и колебательных движений его сегментов понижается, возрастает вязкость системы (межмолекулярное взаимодействие) и уменьшается ее удельный свободный объем $V_{св}$. При достижении последним значения около 2,5% движение сегментов практически прекращается и полимер становится стеклообразным — это происходит при температуре T, равной температуре стеклования T_c (вернее, температуре структурного стеклования $T_c^{стр}$). В то же время способность эластомера к высокоэластической деформации понижается при уменьшении времени действия механической нагрузки: если время ее действия t меньше или равно времени релаксации $t \leqslant \tau$ [см. уравнение (VI-25)], то полимер выше $T_c^{стр}$ становится как бы твердым, т. е. в этом случае наблюдается «механическое стеклование» системы — подвижность сегментов полностью не исчезает, их расположение в пространстве не фиксируется, как при структурном стекловании, однако скорость теплового движения оказывается меньше скорости приложения силы и полимер ведет себя как стеклообразный. Следовательно, механическое стеклование наступает в высокоэластическом полимере при $t < \tau$ [уравнение (VI-25)]. В настоящем параграфе рассмотрены структурно-застеклованные полимеры.

Возрастание времени релаксации перегруппировок сегментов и резкое понижение интенсивности их движений в области T_c приводит к тому, что при стекловании фиксируется неравновесная конформационная структура макромолекул: как следствие свойства стеклообразного полимера могут изменяться во времени, например удельный объем. На рис. VI-42 показано изменение во времени разности между удельным объемом поливинилацетата в данный момент времени V_t и его равновесным удельным объемом V_∞ при той же температуре. Как видно, с повышением температуры полимер быстрее приближается к равновесному состоянию (минимальное значение ΔV). Чем быстрее происходит охлаждение при стекловании, тем в большей степени неравновесной оказывается структура стеклообразного полимера. Выдержка такого полимера при температуре, близкой к T_c (как в случае поливинилацетата — рис. VI-42), способствует постепенному протеканию не-

обходимых релаксационных процессов и формированию более близких к равновесным полимерных стекол.

В связи с длинноцепочечным строением полимерных молекул и большим размером теряющих при стекловании подвижность кинетических элементов (сегменты) полимерные стекла, как правило, являются менее плотно упакованными, нежели их низкомолекулярные аналоги, и имеют больший свободный объем.

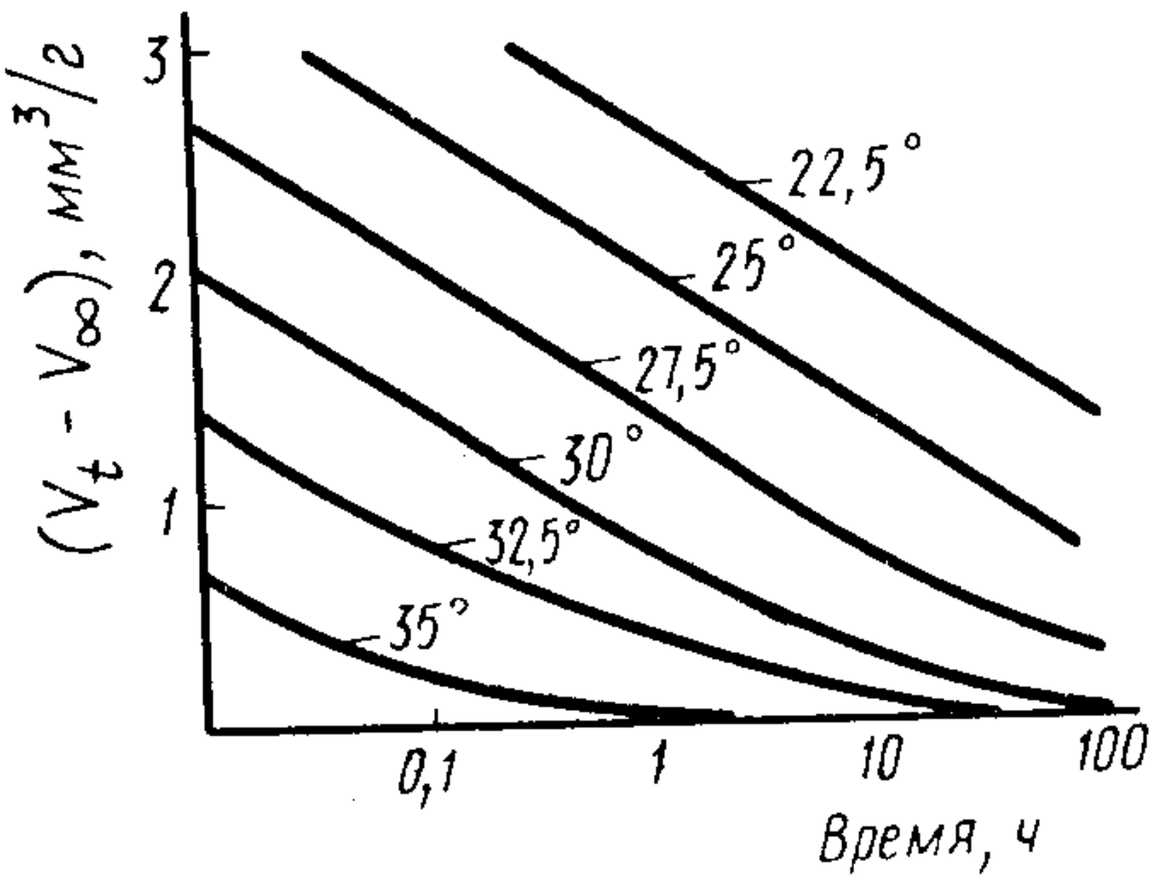


Рис. VI-42. Изменение во времени разности между удельным объемом поливинилацетата в данный момент времени V_t и его равновесным удельным объемом V_∞ (Цифры у кривых — температура выдержки образца при стекловании.)

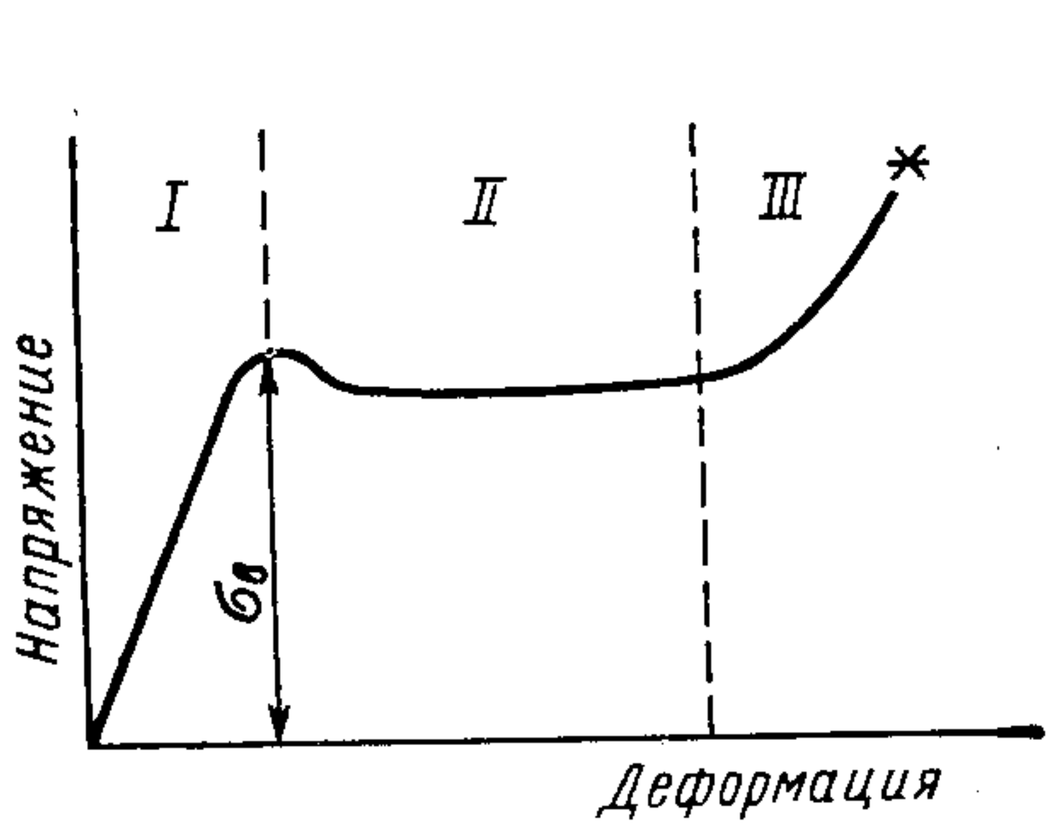


Рис. VI-43. Зависимость напряжение — деформация для стеклообразного полимера

Доля свободного объема в стеклообразных полимерах связана с химическим строением макромолекул, т. е. с их гибкостью. Чем меньше размер сегмента, тем легче осуществляются при стекловании необходимые перемещения сегментов, тем более плотно упакованной и близкой к равновесной оказывается конформационная структура цепей. И наоборот, полимеры с жесткими макромолекулами образуют более рыхло упакованные системы; в связи с огромными временами релаксации неравновесность таких систем сохраняется сколь угодно долго — эти системы принято называть метастабильными.

В принципе при достаточно медленном охлаждении полимера его можно получить и в равновесном состоянии ниже температуры стеклования; необходимое для этого время будет тем больше, чем ниже температура. Так было показано, что для установления равновесной структуры высокомолекулярного полистрола при 60° (для полистирола $T_c = 100°$) требуется примерно 17 ч, а при 20° — уже 10^5 ч, т. е. несколько десятков лет.

Особенности механических свойств стеклообразных полимеров. При воздействии постепенно возрастающих механических нагрузок стеклообразные полимеры сначала деформируются как обычные твердые тела (участок *I* на рис. VI-43): деформация носит

обычный упругий характер, т. е. обусловлена изменениями валентных углов, длин связей и межмолекулярных расстояний. На участке *II* при практически постоянной нагрузке наблюдается значительное (до нескольких десятков процентов) удлинение полимера, визуально проявляющееся в образовании на образце более тонкой части («шейки») и ее постепенном удлинении. Участок *III* отвечает деформации материала шейки до ее разрыва (звездочка на диаграмме). Если растяжение прекратить незадолго до разрыва, то деформации, развившиеся на участках *I* и *III*, исчезнут, а на участке *II* сохранятся. Однако после нагревания материала растянутой шейки до T_c или чуть выше эта деформация также исчезнет — образец примет первоначальные размеры. Указанный факт свидетельствует о высокоэластическом характере (большая по величине и обратимая по природе) деформации, сопровождающей образование шейки.

Высокоэластические деформации, развивающиеся в стеклообразных полимерах под действием достаточно больших механических нагрузок (10—200 МПа в зависимости от температуры и природы полимера), называют *вынуждено-эластическими.* Механизм их развития тот же, что и обычных высокоэластических — конформационные превращения макромолекул за счет перемещений сегментов. Однако ниже T_c они перемещаются не самопроизвольно вследствие теплового движения, а вынужденно — под действием механической нагрузки. После снятия нагрузки тепловое движение не может вернуть растянутые макромолекулы в исходные конформационные состояния и растянутый на стадии формировании шейки образец сохраняет удлиненную форму: в нем как бы «заморожены» новые более вытянутые конформации цепей.

А. П. Александров предложил модифицированное уравнение, связывающее время релаксации сегментальных перегруппировок [уравнение (VI-25)], с температурой

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{\Delta U - a\sigma}{RT}}. \qquad \text{(VI-40)}$$

В соответствии с этим уравнением на энергию активации сегментальных перегруппировок ΔU влияет не только природа полимера, но и приложенное напряжение σ [в уравнении (VI-40) a — константа]. При малых напряжениях $\Delta U \gg a\sigma$ и уравнение (VI-40) превращается в (VI-25), т. е. в этом случае напряжение не влияет на время релаксации сегментальной подвижности. При больших напряжениях τ существенно понижается и становится возможным развитие высокоэластической деформации в стеклообразном состоянии.

Напряжение, при котором в стеклообразном полимере развивается вынужденная эластическая деформация, называют *напряжением вынужденной эластичности* $\sigma_в$. Как следует из уравнения (VI-40) и установлено экспериментально (рис. VI-44), с повыше-

нием температуры $\sigma_в$ понижается и при достижении $T_с$ принимает значение, соответствующее модулю эластичности данного полимера. Наоборот, при достаточно низких температурах вынужденная эластичность может не проявиться и разрушение полимера происходит раньше, чем достигнется $\sigma_в$.

На рис. VI-45 сопоставлена температурная зависимость $\sigma_в$ и прочности стеклообразного полимера $\sigma_{пр}$. Как видно из этого рисунка, проявление вынужденной эластичности возможно лишь выше некоторой температуры, называмой *температурой хрупкости* $T_{хр}$.

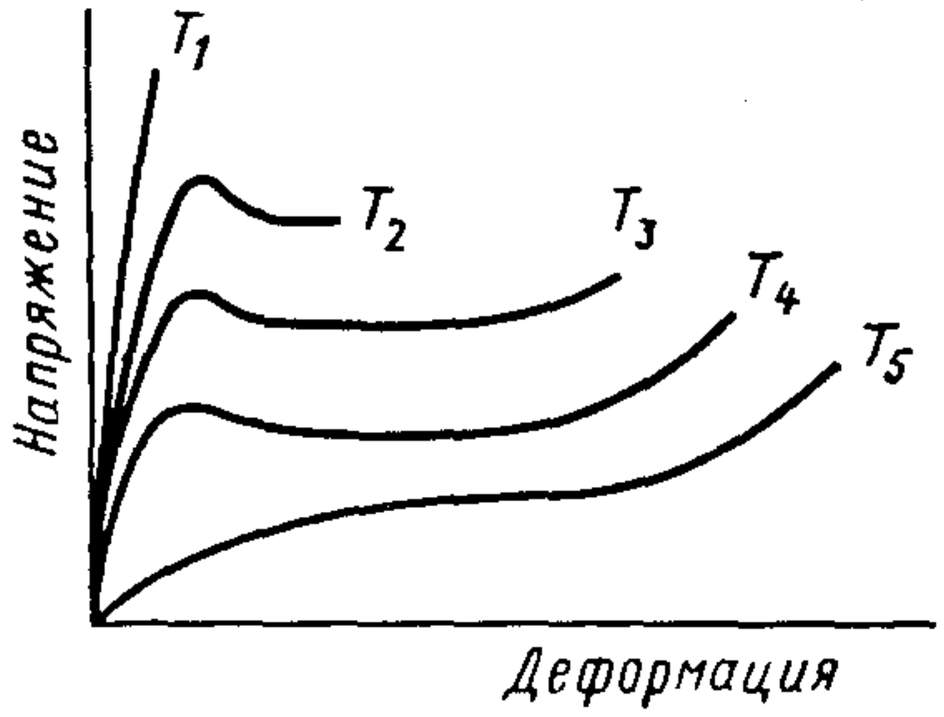


Рис. VI-44. Влияние температуры на вид кривых напряжение — деформация ($T_1<T_2<T_3<T_4<T_5$)

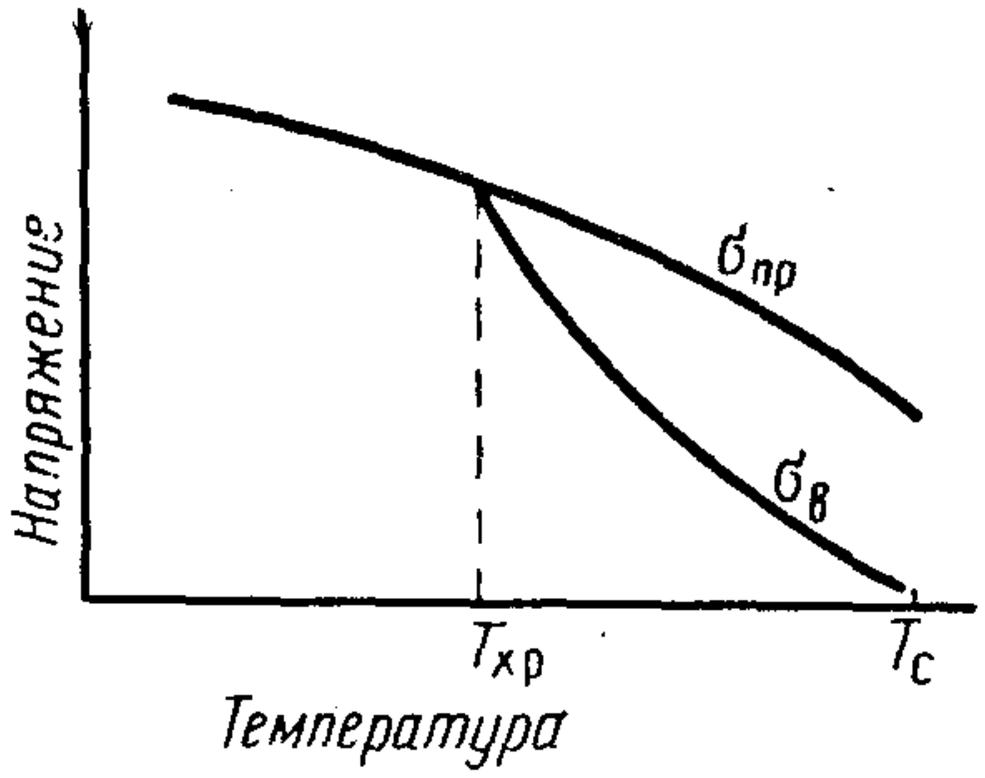


Рис. VI-45. Температурная зависимость $\sigma_в$ и прочности ($\sigma_{пр}$) стеклообразного полимера

Следовательно, интервал $T_с$—$T_{хр}$ является той областью температур, в которой разрушение стеклообразного полимера сопровождается значительной деформацией, т. е. является нехрупким. Обычно температура хрупкости определяет нижний температурный предел использования полимеров как твердых пластиков. Ниже сопоставлены значения $T_с$ и $T_{хр}$ некоторых полимеров:

Полимер . .	$T_с$, °С	$T_{хр}$, °С	$T_с$—$T_{хр}$, °С
Полистирол	100	90	10
Полиметилметакрилат	100	10	90
Поливинилхлорид . . .	80	—90	170
Вулканизат НК	—60	—80	20

Полимеры с гибкими цепями образуют, как правило, плотно упакованные стекла, обладающие незначительными возможностями для проявления вынужденной эластичности и, следовательно, небольшим интервалом нехрупкого состояния. Наоборот, для рыхлоупакованных полимерных стекол на основе макромолекул средней жесткости сохраняются возможности вынужденного переме-

щения сегментов под действием механической нагрузки до достаточно низких температур.

Кроме химического строения цепей, определяющего их гибкость, величина нехрупкого интервала в случае олигомеров может определяться и молекулярной массой. По мере роста молеку-

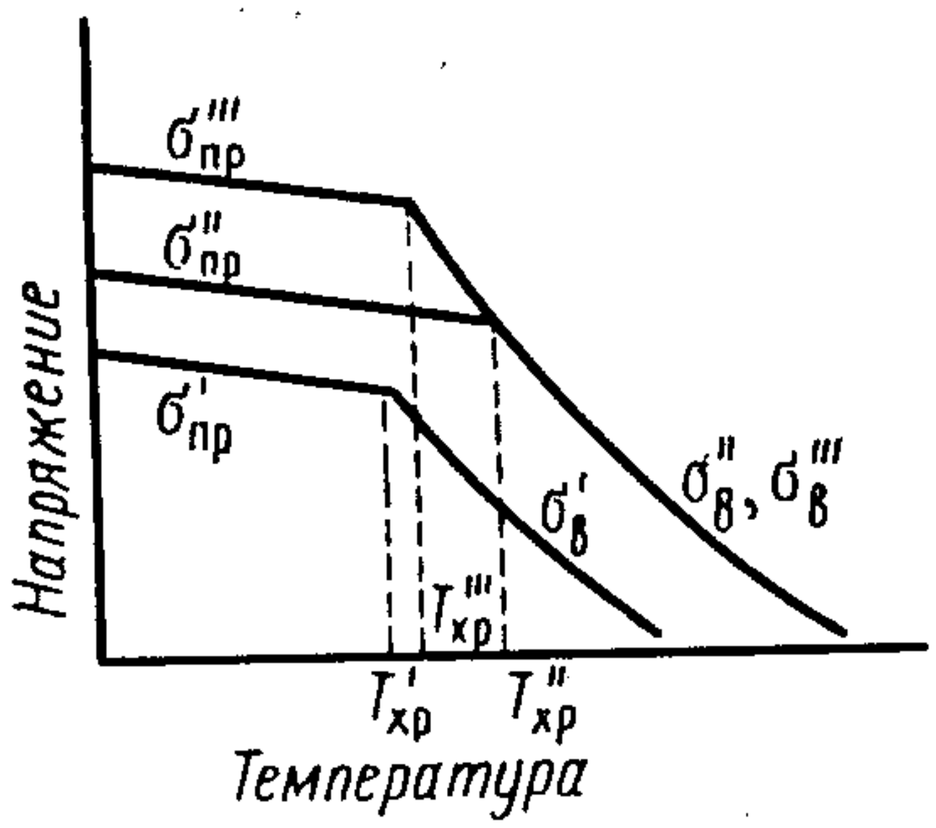


Рис. VI-46. Температурная зависимость прочности ($\sigma_{пр}$) и предела вынужденной эластичности ($\sigma_в$) для полимергомологов с различной молекулярной массой ($M' < M'' < M'''$)

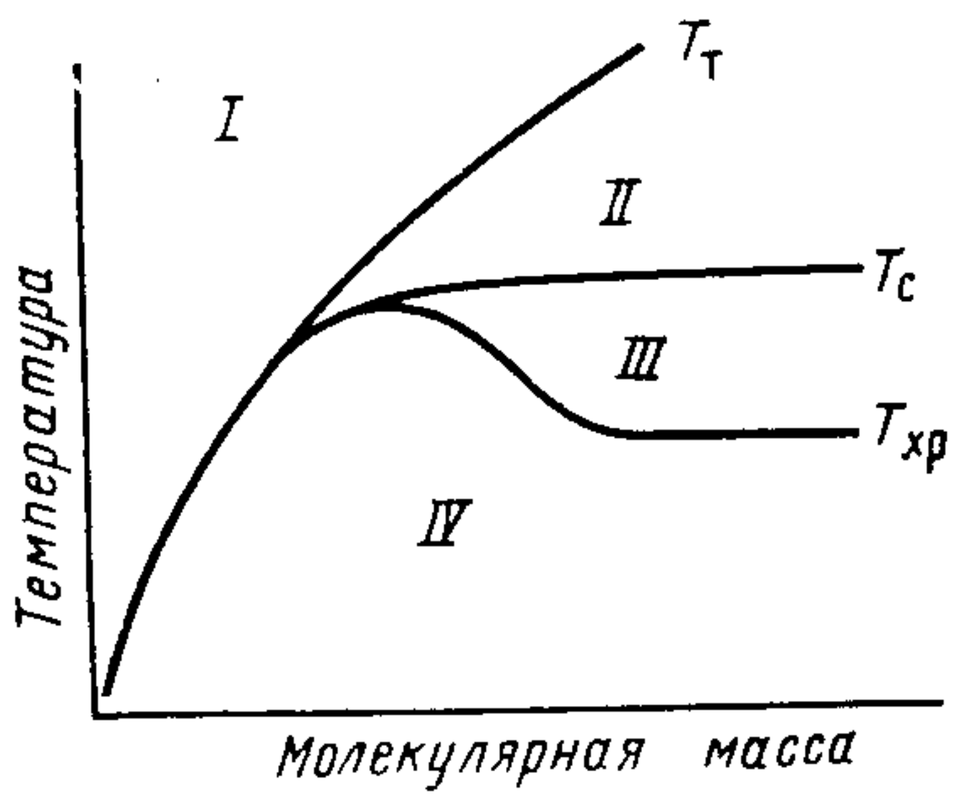


Рис. VI-47. Зависимость от молекулярной массы температур текучести, стеклования и хрупкости:

I — вязкотекучее состояние; *II* — высокоэластическое состояние; *III* — вынужденно-эластическое состояние; *IV* — хрупкое состояние

лярной массы в ряду полимергомологов сначала происходит повышение как $\sigma_в$, так и прочности (рис. VI-46), однако постоянные (не зависящие от дальнейшего повышения молекулярной массы полимера) значения $\sigma_в$ достигаются раньше, чем $\sigma_{пр}$. В результате зависимость $T_{хр}$ от молекулярной массы выражается кривой с экстремумом (нижняя кривая на рис. VI-47): как видно, для достаточно высокомолекулярных образцов температура хрупкости (как и $T_с$) от длины цепей не зависит — зависимость эта проявляется только для олигомеров.

Кривые рис. VI-47 являются наглядной характеристикой взаимосвязи между молекулярной массой аморфного полимера и температурными областями их релаксационных состояний, при этом кривая $T_{хр}$ разделяет область стеклообразного состояния полимера на области нехрупкого (вынужденно-эластического) и хрупкого состояний.

На практике стеклообразные полимеры используют как твердые пластики и нижней предельной температурой эксплуатации изделий из них является $T_{хр}$. Верхний температурный предел будет определяться приложенной нагрузкой, которую должно выдерживать изделие из стеклообразного полимера. Для оценки верхнего температурного предела эксплуатации полимера проводят эксперименты по температурной релаксации напряжения при различных его исходных значениях (пунктирные кривые на рис. VI-48). Повышение напряжения в начальной стадии связано с тепловым рас-

ширением полимера; развивающиеся при дальнейшем нагревании вынужденные перемещения сегментов меняют конформации макромолекул и приводят к релаксации напряжения. Сплошная кривая, проведенная через максимумы пунктирных зависимостей, ограничивает температурную область работоспособности полимера как твердого пластика: эта кривая показывает, какую максимальную нагрузку может выдерживать полимер при данной температуре; в обратном случае можно определить максимальную температуру, до которой полимер выдерживает заданную нагрузку.

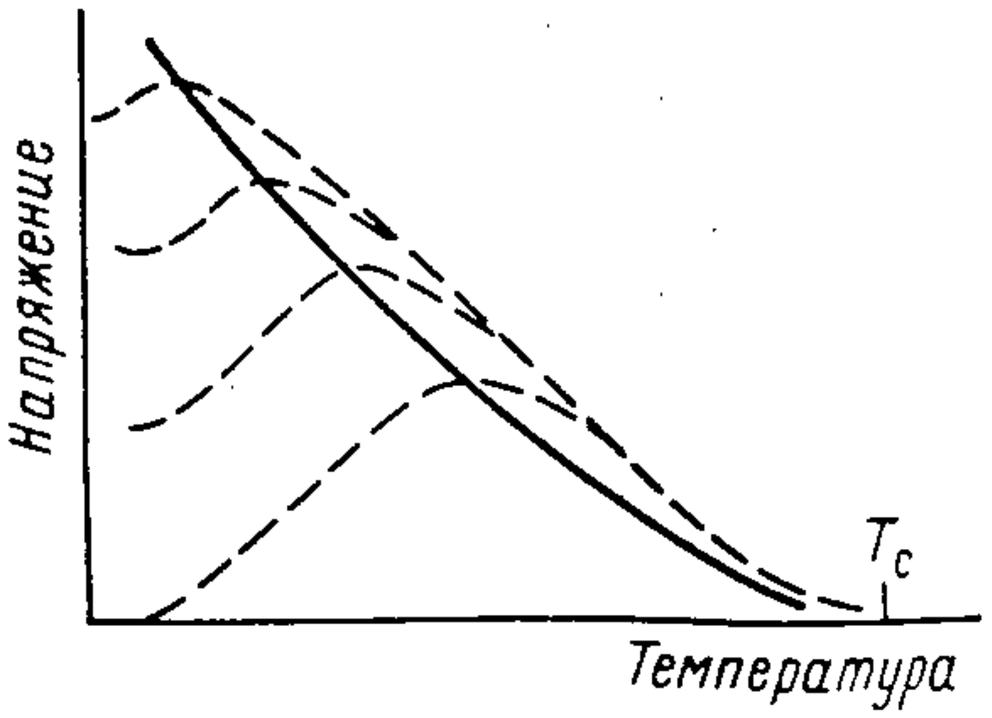


Рис. VI-48. Зависимости релаксации напряжения от температуры (пунктирные кривые) и кривая (сплошная линия), ограничивающая область работоспособности стеклообразного полимера

§ 5. Вязкотекучее состояние полимерсв

Текучее (жидкое) состояние веществ характеризуется их способностью к развитию необратимых деформаций, обусловленных взаимными поступательными перемещениями частиц (чаще — молекул). Механические свойства текучих систем изучает область механики, называемая реологией (от греч. рео — течь и логос — наука). Реология полимеров устанавливает взаимосвязи между напряжениями, деформациями и скоростью развития деформаций при различных температуах, режимах деформирования и для текучих полимеров различного химического строения и различных молекулярных масс. Знание таких зависимостей необходимо для создания и совершенствования процессов переработки полимеров путем формования их расплавов или растворов.

Длинноцепочечное строение полимерных молекул предопределяет ряд особенностей свойств полимеров, находящихся в жидком (текучем) состоянии.

Первой особенностью жидких полимеров является их очень высокая вязкость, которая при течении может составлять от нескольких тысяч до 10^{10} Па·с (1 Па·с=10 пуаз). Вследствие высокой вязкости текучих полимеров их называют вязкотекучими. Большие значения вязкости полимеров, возрастающие с повышением их молекулярной массы (по аналогии с ростом вязкости в гомологических рядах органических веществ), являются одним из доказательств длинноцепочечного строения макромолекул.

Вторая особенность вязкотекучих полимеров — одновременное проявление наряду с необратимой также и высокоэластической деформации. Особенно заметно это явление в процессе течения полимеров при невысоких температурах и небольших на-

грузках. Текучие полимеры, в которых наряду с необратимой развивается и высокоэластическая деформация, называют вязкоупругими. Проявление высокоэластичности означает, что при течении происходит принудительное изменение конформаций макромолекул и числа контактов между ними, т. е. изменение структуры полимерной системы.

Третья особенность полимеров, находящихся в вязкотекучем релаксационном состоянии, заключается в сложном механизме их течения, которое в зависимости от условий может осуществляться путем перемещений отдельных участков цепей (сегментов), макромолекул в целом и даже их агрегатов.

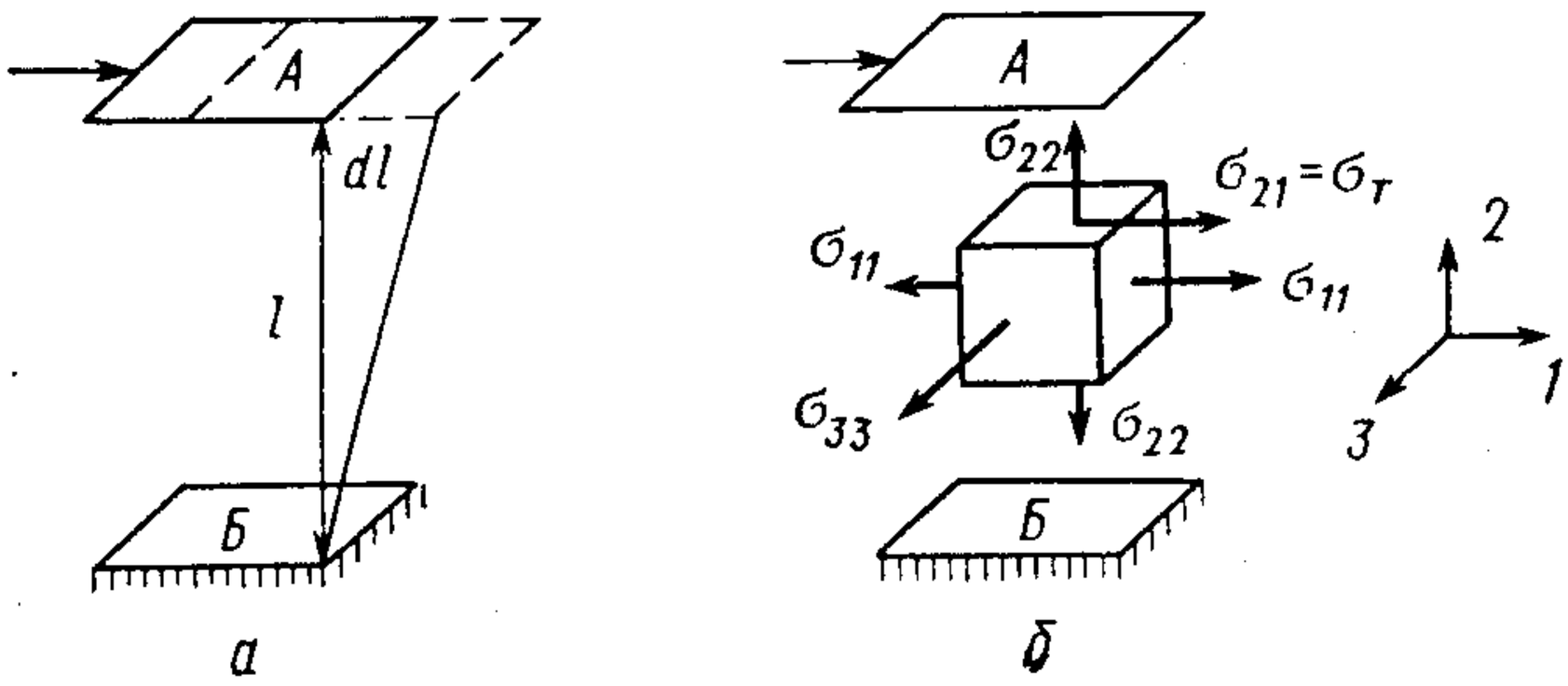


Рис. VI-49. Схема деформации сдвига (*а*) и часть сил, действующих на элемент объема текущего полимера (*б*)

Четвертая особенность процесса течения полимеров — наличие механохимических явлений. Высокая вязкость расплавов полимеров требует для осуществления их течения повышенных температур и механических нагрузок. Поэтому при выбранной температуре течения можно достигнуть такого момента, когда приложенной механической энергии станет достаточно для разрыва химических связей в макромолекулах. Этот механохимический крекинг вызовет уменьшение молекулярной массы и ускорение течения (хотя бы временное, пока образовавшиеся фрагменты не прореагируют путем рекомбинации или прививки к другим цепям). При механохимических процессах возможно образование разветвленных или частично сшитых структур, что может способствовать и замедлению течения.

Деформации при течении полимеров. При воздействии на расплав полимера механических нагрузок, вызывающих течение, наблюдается три простейших типа деформации: простой сдвиг, одноосное растяжение и всестороннее сжатие. Если плоскость *А* смещается в массе полимера относительно неподвижного элемента *Б* (материал полимера у стенки канала, в котором происходит течение), то деформация сдвига $\varepsilon_т = dl/l = \gamma$ (рис. VI-49, *а*). Деформация сдвига γ — величина безразмерная. Скорость деформации

сдвига $d\gamma/dt \equiv \dot{\gamma}$ определяет изменение деформации во времени и имеет размерность $с^{-1}$. На элемент объема полимера, находящийся между плоскостями *А* и *Б* (рис. VI-49, *б*), действуют растягивающие напряжения σ_{11}, σ_{22} и σ_{33}, а также касательные (тангенциальные) напряжения $\sigma_{12} = \sigma_{21} = \sigma_т$.

Как уже отмечено, под влиянием приложенного напряжения в текущем полимере одновременно развиваются необратимые и обратимые высокоэластические деформации, а общая деформация является их суммой: $\gamma_{общ} = \gamma_{вэ} + \gamma_{тек}$. По мере течения высокоэластическая деформация достигает постоянного значения, а необратимая равномерно увеличивается во времени — состояние системы, при котором ее течение начинается с постоянной скоростью, называют *установившимся течением*. Установившемуся течению соответствует динамическое равновесие процессов изменения структуры под влиянием деформирования и ее восстановления под действием теплового движения.

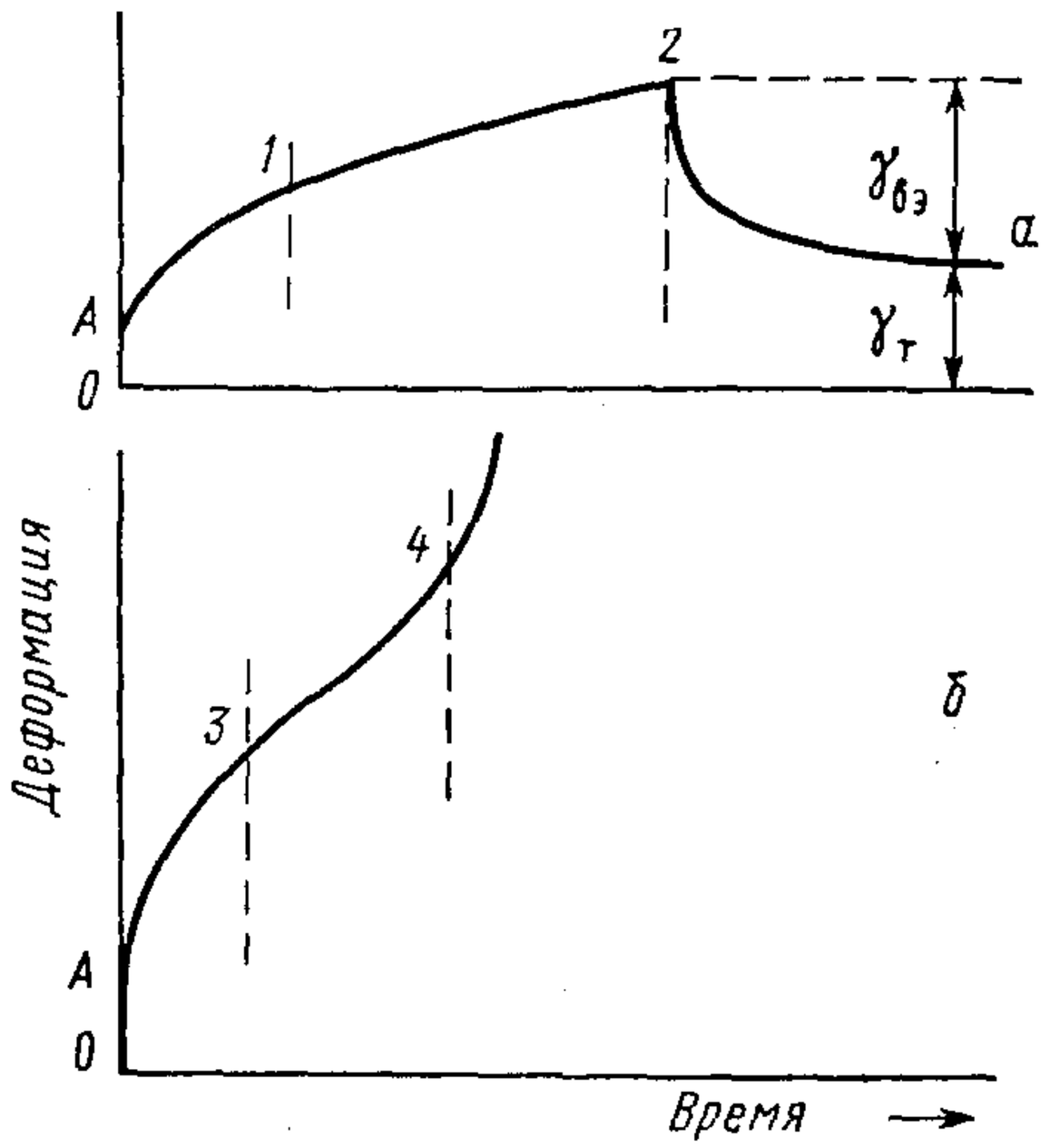


Рис. VI-50. Изменение во времени деформации вязкотекучего полимера при низком (*а*) и высоком (*б*) постоянных напряжениях сдвига

Структуру текучей полимерной системы (расплава или концентрированного раствора) обычно представляют в виде флуктуационной сетки — узлами ее являются контакты между макромолекулами или их ассоциатами. При отсутствии нагрузки и постоянной температуре плотность узлов флуктуационной сетки постоянна; нагрузка, вызывающая течение (взаимное перемещение макромолекул), разрушает часть узлов, сдерживающих деформирование. Это приводит к быстрому понижению сопротивления течению, к структурной релаксации, заканчивающейся установившимся течением.

На рис. VI-50 представлено развитие общей деформации при низком и высоком постоянных напряжениях сдвига. Первые участки приведенных зависимостей (отрезок *ОА*) соответствуют условно-упругой деформации, т. е. успевшей развиться за время приложения нагрузки высокоэластической деформации. Второй участок на кривых рис. VI-50, ограниченный первой вертикальной пунктирной линией, соответствует достижению предельной высокоэластической деформации; при малой нагрузке (рис. VI-50, *а*) наряду с

этим происходят незначительные изменения структуры и начинается установившееся течение. Снятие малой нагрузки в любой момент времени приводит к релаксации высокоэластической деформации и фиксации развившейся необратимой деформации.

При воздействии высокого напряжения сдвига быстрое нарастание высокоэластической деформации на участке до точки *3* задерживается и одновременно начинают частично разрушаться межмолекулярные связи. Постоянное и высокое напряжение действует на постепенно убывающее число таких связей, нагрузка на них возрастает и ускоряется процесс их разрушения (участок *3—4* на рис. VI-50, *б*). После разрушения флуктуационной сетки начинается установившееся течение (участок после точки *4*). Протяженность переходного участка *3—4* (рис. VI-50, *б*) зависит от нагрузки и при большой ее величине этот участок может выродиться в точку.

Вязкость полимерных систем. Процесс течения идеальных жидкостей подчиняется закону Ньютона

$$\sigma_\tau = \eta\dot{\gamma} \text{ или } \lg \sigma_\tau = \lg \eta + \lg \dot{\gamma}, \qquad \text{(VI-41)}$$

показывающему на прямую пропорциональность между напряжением сдвига $\sigma_т$ и скоростью сдвига $\dot{\gamma} \equiv \frac{d\varepsilon_\tau}{dt}$, при этом коэффициент вязкости η (или просто вязкость) является константой для данной температуры и характеризует сопротивление системы к сдвигу или внутреннее трение. Нряду со сдвиговыми деформациями при течении полимеров происходит их растяжение в направлении течения, например при действии нормального напряжения σ_{11} (см. рис. VI-49, *б*). Скорость деформации растяжения $\frac{d\varepsilon_н}{d_t} \equiv \dot{\varepsilon}$ называют *продольным градиентом скорости*, поскольку она зависит от перепада линейных скоростей перемещения соседних слоев в образце текущего полимера.

Растяжение жидкостей при течении было впервые изучено в начале нашего века Трутоном, который по аналогии с законом Ньютона связал скорость деформации растяжения $\dot{\varepsilon}$ (продольный градиент скорости) с нормальным напряжением:

$$\sigma_{11} = \lambda\dot{\varepsilon}, \qquad \text{(VI-42)}$$

где λ — коэффициент пропорциональности, называемый *продольной вязкостью*; λ измеряется в тех же единицах, что и сдвиговая вязкость η (Па·с или Пз), при этом $\lambda = 3\eta$ (как и $E = 3G$).

В отличие от низкомолекулярных жидкостей подчинение процессов течения полимеров закону Ньютона нетипично. Для большинства полимеров зависимость напряжения от скорости сдвига оказывается криволинейной (рис. VI-51), при этом вязкость, определяемая в каждой точке кривой по тангенсу угла наклона касательной в этой точке, с увеличением $\dot{\gamma}$ уменьшается. Такие системы

называют *псевдопластичными.* В случае псевдопластичных тел вязкость при постоянной температуре оказывается зависящей от $\sigma_т$ и $\dot{\gamma}$ и ее называют *эффективной вязкостью* ($\eta_{эф}$).

У некоторых двухфазных высококонцентрированных полимерных систем увеличение скорости сдвига может приводить к повышению вязкости, например, вследствие увеличения числа контактов между частицами одной из текущих фаз и возрастания доли процессов структурообразования. Такие текущие полимерные системы называют *дилатантными* (рис. VI-51, кривая *2*). Существуют полимерные системы (обычно наполненные — наполнитель образует нечто подобное пространственному каркасу), течение которых становится возможным только после достижения некоторого предельного значения напряжения сдвига: после его достижения система начинает течь как идеальная (рис. VI-54, кривая *4*) либо как неньютоновская жидкость.

В связи с тем, что скорости и напряжения сдвига могут меняться в широких пределах (до 10 порядков), зависимости $\sigma_т$ от $\dot{\gamma}$ чаще представляют в логарифмических координатах; типичная кривая течения псевдопластичной жидкости в широком интервале напряжения и скорости сдвига представлена на рис. VI-52, *а*.

В общем виде кривая имеет *S*-образный вид: при достаточно

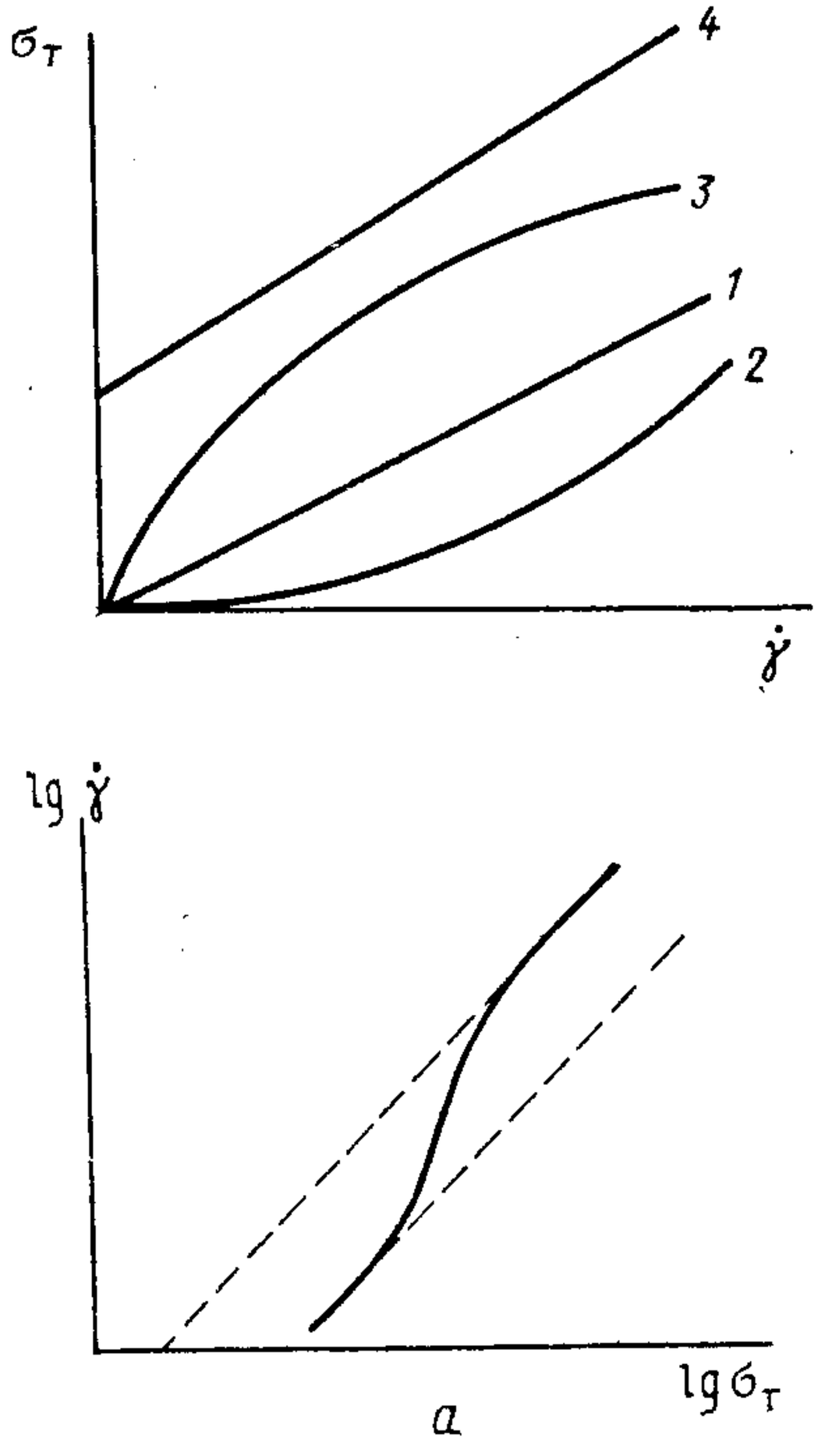


Рис. VI-51. Кривые течения:

1 — идеальная жидкость; *2* — дилатантная система; *3* — псевдопластичное тело; *4* — пластичное тело

Рис. VI-52. Кривая течения псевдопластичной жидкости в широком интервале скоростей сдвига (*а*) и зависимость вязкости от $\dot{\gamma}$ (*б*)

низких и высоких значениях скоростей и напряжений сдвига наблюдается пропорциональность между этими величинами. Из отсекаемых прямолинейными участками кривой течения на оси $\sigma_т$ отрезков могут быть найдены значения наибольшей (η_0) и наименьшей ($\eta_{мин}$) ньютоновских вязкостей, при этом $\eta_0 > \eta_{мин}$. На начальном прямолинейном участке кривой внешнее воздействие, вызывающее течение, не влияет на структуру (если и изменяет, то тепловое движение ее восстанавливает). Средний криволинейный участок кривой (рис. VI-52, *а*) называют структурной ветвью — под действием напряжения и перемещения макромолекул нарушаются контакты между ними и изменяется структура системы. Полному разрушению структуры в системе отвечает переход к течению с наименьшей ньютоновской вязкостью.

Процессы разрушения или образования структур в текущей полимерной системе возможны и при постоянной скорости сдвига. Если для осуществления течения жидкости с постоянной скоростью сдвига требуется постепенно уменьшающееся во времени напряжение (до какого-то предела), то такую жидкость называют *тиксотропной*; само явление понижения вязкости системы за счет разрушения имеющейся в ней структурной огранизации при течении с постоянной скоростью называют *тиксотропией*. Противоположное явление повышения во времени вязкости системы при течении с постоянной скоростью за счет формирования в ней новых межмолекулярных контактов, которые не могли реализоваться до течения, называют *реопексией*.

Наибольшая ньютоновская вязкость является наиболее важным параметром, характеризующим свойства полимеров в текучем состоянии; зависит от температуры и молекулярной массы.

Как известно, возможность перемещения молекул в жидкостях определяется двумя факторами: наличием незанятого молекулами свободного объема и необходимостью преодоления сил межмолекулярного взаимодействия. Связь между свободным объемом жидкости и ее вязкостью дает уравнение Дулиттла

$$\ln \eta_0 = a + b \frac{V_{соб}}{V_{св}}, \qquad \text{(VI-43)}$$

в котором a и b — константы (b близка к единице), связанные с природой полимера (жидкости); $V_{соб}$ — собственный объем молекул в единице массы вещества; $V_{св}$ — его свободный удельный объем. Величину $V_{соб}$ рассчитывают из атомных объемов или находят экстраполяцией удельного объема жидкости к абсолютному нулю (без изменения фазового состояния).

Поскольку поступательное перемещение молекул жидкости возможно только выше $T_с$, когда доля свободного объема достигает 2,5% или более, то температуру стеклования принимают за начало

отсчета и свободный объем при любой температуре рассчитывают по уравнению

$$V_{св} = V^{c}_{св} + \alpha V^{c}_{св}(T - T_c), \qquad \text{(VI-44)}$$

где $V_{св}$ и $V^{c}_{св}$ — удельный свободный объем полимера при температурах T и T_c; α — термический коэффициент расширения при $T > T_c$.

Если уравнение (VI-43) записать для двух температур и подставить в полученное выражение уравнение (VI-44), то можно получить известную зависимость, называемую уравнением Вильямса — Ландела — Ферри (уравнение ВЛФ):

$$\ln \frac{\eta_0^c}{\eta_0} = \frac{A'(T - T_c)}{B' + (T - T_c)}, \qquad \text{(VI-45)}$$

в котором $\eta_0{}^c$ и η_0 — вязкость при температурах T_c и T; A' и B' — константы. Вязкость полимеров при температуре стеклования составляет величину порядка 10^{12} Па·с, поэтому вязкость данной жидкости при температуре T определяется только удаленностью ее от T_c. Уравнение (VI-45) и выражение (VI-36) для определения молекулярной массы по термомеханическим кривым аналогичны, что позволяет думать о важной роли сегментальной подвижности в течение полимеров.

Действительно, при превышении свободным объемом значения 0,025 (2,5%) основное влияние на зависимость вязкости полимера от температуры начинает оказывать межмолекулярное взаимодействие. В соответствии с активационной теорией Френкеля — Эйринга температурная зависимость вязкости выражается уравнением

$$\eta_0 = A \exp\left(\frac{\Delta G_{вязк}}{RT}\right), \qquad \text{(VI-46)}$$

где свободная энергия Гиббса активации вязкого течения $\Delta G_{вязк} = \Delta H_{вязк} - T\Delta S_{вязк}$. Подставив в (VI-46) выражение для $\Delta G_{вязк}$ и приняв * $A \exp\left(-\frac{\Delta S_{вязк}}{R}\right) = A_0$, после логарифмирования получим

$$\ln \eta_0 = \ln A_0 + \frac{\Delta H_{вязк}}{R}. \qquad \text{(VI-47)}$$

В случае низкомолекулярных жидкостей теплота активации вязкого течения связана с теплотой испарения соотношением $\Delta H_{исп} = 4\Delta H_{вязк}$, исходя из которого можно ожидать чрезвычайно больших значений $\Delta H_{вязк}$ для полимеров. Однако экспериментально

---

* Данное предположение не является строгим, так как в процессе течения энтропия системы может существенно изменяться: например, при продольном течении происходит растяжение макромолекул, сопровождаемое уменьшением конфигурационной составляющей энтропии.

установлено, что для полимергомологических рядов $\Delta H_{вязк}$ не зависят от молекулярной массы, начиная с некоторого ее значения (рис. VI-53). Молекулярные массы, начиная с которых $\Delta H_{вязк}$ принимают постоянные значения, соответствуют размерам среднестатического сегмента. Как видно, кинетическими элементами, ответственными за течение полимера, являются сегменты. Следовательно, взаимные перемещения макромолекул при течении осуществляются по частям, путем поступательных движений сегментов таким образом, что центры тяжести цепей смещаются в направлении действия нагрузки. Такой механизм течения полимеров называют *сегментарным*.

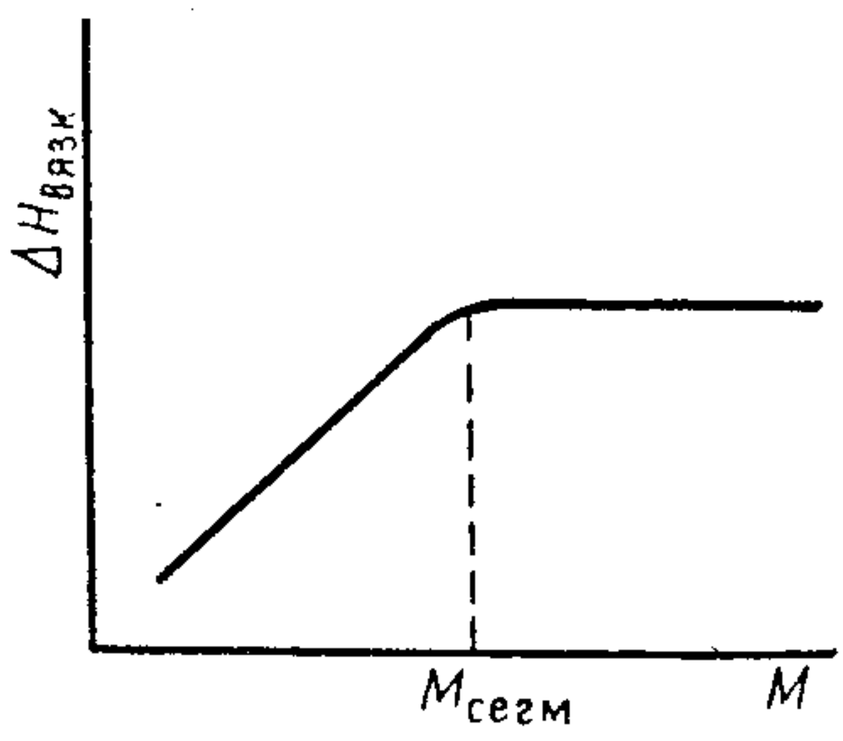


Рис. VI-53. Зависимость теплоты активации вязкого течения от молекулярной массы в полимергомологическом ряду

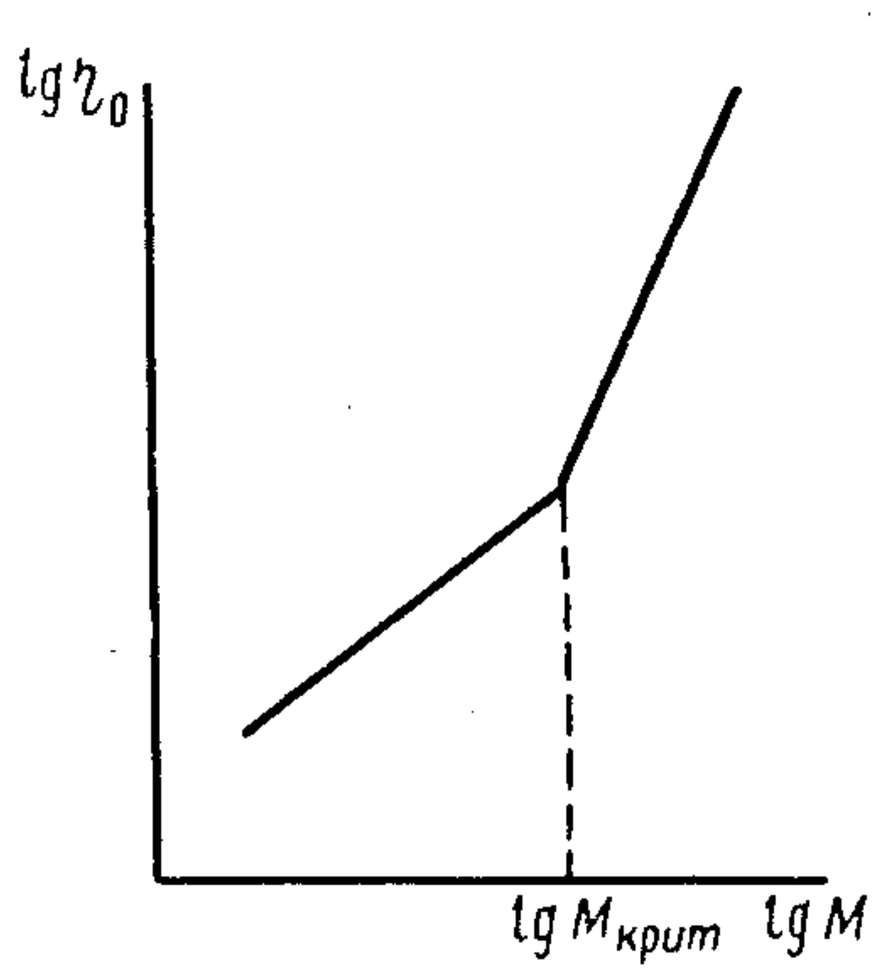


Рис. VI-54. Зависимость логарифма начальной вязкости полимера от логарифма его молекулярной массы

Теплоты активации вязкого течения полимеров зависят от химического строения цепей и возрастают с повышением их жесткости (размера сегмента):

Полимер . .	Поли-1,4-*цис*-бутадиен	Линейный полиэтилен	Разветвленный полиэтилен	Полиизобутилен	Полистирол	ПВХ	Поливинилацетат
$\Delta H_{вязк}$, кДж/моль	21	30	50	63	118	147	252

Сегментарный механизм соблюдается только при течении под действием умеренных нагрузок и при не очень высоких температурах и чаще реализуется в среднеконцентрированных растворах полимеров. Истинный механизм течения конденсированных полимеров значительно сложнее.

Несмотря на независимость энергии активации вязкого течения достаточно высокомолекулярных полимеров от их молекулярной массы, сама вязкость возрастает с увеличением размеров цепей. Следовательно, в связи с независимостью в уравнении (VI-47)

от молекулярной массы второго члена правой части должна существовать зависимость от нее первого члена, т. е. $\ln A_0$. На основании экспериментального изучения течения большого числа полимеров установлена общая для них зависимость η_0 от молекулярной массы, которая в логарифмической системе координат представляется двумя пересекающимися прямыми (рис. VI-54). Значение молекулярной массы, отвечающей точке пересечения, называют критической $M_{крит}$. Зависимость начальной вязкости гибкоцепных полимеров до $M_{крит}$ имеет вид

$$\eta_0 = k_1 M, \qquad \text{(VI-48)}$$

а после $M_{крит}$

$$\eta_0 = k_2 M^{3,5} \qquad \text{(VI-49)}$$

В уравнениях (VI-48) и (VI-49) величины M соответствуют их среднемассовым значениям, а k_1 и k_2 — постоянные. Значения $M_{крит}$ превосходят размеры сегмента на порядок и находятся для неполярных и слабополярных полимеров в пределах от 4 до 40 тыс. Более резкая зависимость η_0 от молекулярной массы выше $M_{крит}$ объясняют возрастающей ролью межмолекулярных контактов, агрегацией макромолекул и образованием более устойчивой флуктуационной пространственной сетки.

Совместное рассмотрение зависимости наибольшей ньютоновской вязкости от температуры и молекулярной массы позволило выразить ее в виде общего уравнения (Флори и Фокс):

$$\eta_0 = f_1(T)\, f_2(M) \text{ или } \lg \eta_0 = \lg f_1(T) + \lg f_2(M). \qquad \text{(VI-50)}$$

Полидисперсность при фиксированном M не оказывает сильного влияния на величину η_0, но при увеличении разветвленности (при одинаковом M) наибольшая ньютоновская вязкость уменьшается. В случае звездо- или гребнеобразных полимеров зависимость η_0 от M оказывается существенно более сильной, чем следует из уравнения (VI-49).

Эффективная вязкость зависит от напряжения сдвига, поэтому для ее определения уравнение (VI-50) может быть модифицировано введением еще одного члена, учитывающего влияние напряжения сдвига:

$$\lg \eta_{эф} = \lg f_1(T) + \lg f_2(M) + \lg f_3(\sigma_т), \qquad \text{(VI-51)}$$

Последнее выражение справедливо до напряжений, соответствующих точке перегиба на кривой рис. VI-52, *а*; при более высоких значениях $\sigma_т$ зависимость $\eta_{эф}$ от молекулярной массы несколько ослабевает. Одновременно при очень интенсивном деформировании уменьшается и влияние температуры на эффективную вязкость. Найдено также, что теплота активации вязкого течения в области наименьшей ньютоновской вязкости ниже, чем в области η_0.

Закон течения полимеров. В связи с отклонениями процессов течения полимеров от закона течения идеальных жидкостей и для расчета параметров процессов переработки полимеров в изделия необходимо знание закона, в соответствии с которым происходит деформирование расплавов или растворов высокомолекулярных соединений.

Для полимеров наиболее типична кривая течения типа *3* на рис. VI-51; математическое описание такого рода кривых наиболее точно осуществляется степенной зависимостью

$$\sigma_r = \eta \dot{\gamma}^n, \qquad \text{(VI-52)}$$

которую удобнее представлять в логарифмических координатах. Показатель n в уравнении (VI-52), называемый *индексом течения,* находят как тангенс угла наклона прямой в координатах $\lg \sigma_т$—$\lg \dot{\gamma}$. Для ряда наиболее распространенных полимеров индекс течения — величина табличная. Знание этого показателя позволяет по одному значению напряжения и скорости сдвига рассчитать всю кривую течения данного полимера. Степенной закон течения соблюдается в достаточно широких пределах напряжений сдвига (2—3 порядка).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Кулезнев В. Н., Шершнев В. А.** Химия и физика полимеров.— М.: Высшая школа, 1988, 312 с.
2. **Тагер А. А.** Физикохимия полимеров.— М.: Химия, 1978, 544 с.
3. **Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В.** Физика и механика полимеров.— М.: Высшая школа, 1983, 391 с.
4. **Привалко В. П.** Молекулярное строение и свойства полимеров.— Л.: Химия, 1986, 238 с.
5. **Перепечко И. И.** Введение в физику полимеров.— М.: Химия, 1978, 312 с.
6. **Аскадский А. А., Матвеев Ю. И.** Химическое строение и физические свойства полимеров.— М.: Химия, 1983, 248 с.
7. **Гуль В. Е., Кулезнев В. Н.** Структура и механические свойства полимеров.— М.: Высшая школа, 1979, 351 с.
8. **Вундерлих Б.** Физика макромолекул.— М.: Мир, 1976, т. 1, 624 с.
9. **Платэ Н. А., Шибаев В. П.** Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы.— М.: Химия, 1980, 304 с.
10. **Папков С. П., Куличихин В. Г.** Жидкокристаллические полимеры.— М.: Химия, 1977, 240 с.
11. Жидкокристаллические полимеры/Под ред. Н. А. Платэ.— Л.: Химия, 1988.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Алкоголиз полиэфиров 324
Аминолиз полиамидов 324
Ацетали циклические, ионная полимеризация 245
Ацидолиз 323

Барьер потенциальный внутреннего вращения 50
Блок-сополимеры 18, 37

Время оседлой жизни 57
— релаксации 58
Вулканизация 403
Вязкость полимеров 496
— наибольшая 498
— продольная 496
— эффективная 497

Гелеобразование при радиационном сшивании 431
— — полимеризации 167
— — — трехмерной поликонденсации 333
Гель-эффект при радикальной полимеризации 156
Гибкость макромолекул 48
— — кинетическая 72
— — термодинамическая 51
Гидродинамика разбавленных растворов полимеров 112
Гистерезис упругий 476
Глубина превращения при поликонденсации 312
Группы мезогенные в боковых цепях 461
— — в основных цепях 459
— функциональные 288

Дезактивация реакционных центров в поликонденсации 326
Деполимеризация по закону концевых групп 394
— равновесие с полимеризацией 151
Деформация высокоэластическая 464, 466
— — вынужденная 490
— при течении полимеров 494
Диаграммы состояния жестокоцепной полимер—растворитель 434, 437
— — полимер—растворитель 81
Дилатансия 497
Длина цепи контурная 48, 62
— — персистентная 71

Закон Вант-Гоффа 87
— Рауля 85
Замедлители радикальной полимеризации 161
Затруднения стерические при сополимеризации ди-, три- и тетразамещенных этиленов 277
Звено мономерное 8
— составное 7
— — конфигурационное 9
— — повторяющееся 7

Изобутилен, катионная полимеризация 207
Ингибирование радикальной полимеризации 159
Ингибиторы 160
Инициаторы радикальной полимеризации 121
— катионной полимеризации 204
Инициирование полимеризации ионной 186, 188, 190
— — радиационной 127
— — радикальной 121
— — термической 125
— — фотохимической 126
Интербисополиконденсация 329
Ионная полимеризация алкенов анионная 191
— — — катионная 204
— — по карбонильной группе 215

— — — — — анионная 216
— — — — — катионная 217
— — изоцианатов 220
— — лактамов 248
— — — анионная 248
— — — гидролитическая 253
— — — катионная 251

Каучук, вулканизация серой 403
Катализаторы ионно-координационной полимеризации 227
Квадрат расстояния между концами цепи 60
— радиуса инерции 60
Кинетика ионной полимеризации циклосилоксанов 258
— катионной полимеризации 210
— кристаллизации полимеров 446
— окисления полимеров 418
— поликонденсации 315
— — в расплаве 344
— радикальной полимеризации в массе 137
— — — в эмульсии 174, 183
Кислоты Льюиса как катализаторы полимеризации алкенов 204
— протонные в катионной полимеризации алкенов 205, 209
Классификация полимеров 40
— — общая 45
Константа Хаггинса 98
Константы скорости радикальной полимеризации:
— инициирования 125
— обрыва цепи 136, 140
— роста цепи 133, 140
Константы сополимеризации 266
— — определение 267
Коэффициент второй вириальный 87
— поступательного трения 114
— вращательного трения 115
— разветвления при трехмерной поликонденсации 333
Кристаллизация полимеров 449
— — под высоким давлением 450
Кристаллиты полимеров с полностью вытянутыми цепями 450
Кристаллы полимеров глобулярные 432
— жидкие 423
— — лиотропные 433
— пластические 431

Ламели складчатые кристаллических полимеров 441
Латексы 76, 172

Макромолекулы жесткоцепных полимеров 69
— конфигурации 52
— конформации 50
— механизм гибкости 48
— пространственные формы 53
— структурные формы 12
Местонахождение реакционной зоны при поликонденсации 337
Метилцеллюлоза, гидролиз 395
Методы определения физических состояний:
— дилатометрический 481
— динамический механический 484
— диэлектрический 482
— по теплоемкости 482
— термомеханический 479
— ЯМР 485
Механизмы течения полимеров 500
Микрофибриллы в кристаллических полимерах 443
Модели полимеров механические 475
Молекулярная масса 17
— — относительная 17
— — средневязкостная 19
— — среднемассовая 18
— — среднечисловая 18
Мономеры для поликонденсации 288
— — — природа функциональных групп 291
— — полимеризации 118

Набухание полимеров 77
Новолаки 373
Номенклатура ИЮПАК 23
— полимеров 20
— — рациональная 20
— сополимеров 34

Обрыв цепи при ионной полимеризации 190
— — — катионной полимеризации 207
— — — — — — триоксана 247
— — — радикальной полимеризации 135
Объем исключенный 106
— свободный 489
— удельный 481, 488
Окиси алкиленов, полимеризация анионная 238
— — — катионная 242
Окисление полимеров 415
Окись этилена, полимеризация 239
Отверждение 334
— фенолоформальдегидных олигомеров 373
Олигомеры 6, 371
Параметр взаимодействия полимер—растворитель 98

— заторможенности вращения 63
— равновесной изогнутости цепей 72, 436, 439
— растворимости 78
— статистической жесткости макромолекул 63
Параметры реакционной способности радикалов роста по Бэмфорду 132
— термодинамические кристаллизации и плавления полимеров 453
— — парциальные молярные 84
— — переходов в жидкокристаллических полимерах с мезогенными группами в основных цепях 461
— — приведенные 109
Период идентичности 52
Петля упругого гистерезиса 476
Подвижность сегментальная 59
Ползучесть 471
Полиамидокислота 375
Полиамиды ароматические жесткоцепные 69, 346
Полиарилаты 352
Полибутадиен, синтез радикальной полимеризацией 129
— параметры кристаллической решетки 445
— синтез на π-аллильных комплексах 233
— циклизация в цепях под действием радикальных инициаторов 388
Полигидразид 69
Полиизопрен, молекулярная масса при анионной полимеризации 194
— циклизация в цепях при нагревании 389
Полиимиды 13, 293, 375
Поли-ε-капроамид 22
— синтез анионной полимеризацией ε-капроамида 248
— — катионной полимеризацией 251
— — гидролитической полимеризацией 253
Поликарбонаты 347
Поликонденсация 287
— анионная 306
— в расплаве 339
— в растворе 345
— гидролитическая кремнийорганических мономеров 14, 310, 362
— ионно-координационная 307
— катионная 305
— межфазная 360
— — в системах газ — жидкость 361
— — — — жидкость — жидкость 364
— при избытке функциональных групп одного вида 318
— свободно-радикальная 300
— с самопроизвольным выделением полимера из раствора 353
— совместная 328
— стадии процесса 305
— твердофазная 369
— — мономеров 369
— — олигомеров 371
— трехмерная 331
— удвоением 313
— фенола с альдегидами 307
— — — — в присутствии щелочных катализаторов 308
— — — — — — кислот 309
— эмульсионная 355
Поликоординация 300
Полимер (определение) 2-ой форзац
Полимер изотактический 9
— линейный однотяжный 12
— — двухтяжный 14
— макроциклический 14
— нерегулярный 7
— разветвленный 15
— регулярный 7
— синдиотактический 9
— стереорегулярный 9
— сшитый 15
Полимеризация алкенов анионная 191
— — катионная 204
— ионная гетероциклов 233
— — лактамов 248
— — циклосиликсанов 256
— — циклохлорфосфазенов 262
— ионно-координационная 222
— — под действием π-аллильных комплексов 232
— по карбонильной группе анионная 216
— — — — катионная 217
— радикальная в массе 169
— — в растворе 170
— — в суспензии 171
— — в эмульсии 171
Полимеры жидкокристаллические термотропные 458
— — лиотропные 433
— кремнийорганические 12, 14, 255, 310
— кристаллические 439
— линейные аморфные 465
— неорганические, номенклатура 29
— элементоорганические 30
Полиприсоединение 117
Полиоксиметилен 245
Полисилоксаны, вулканизация по концевым группам 408
— — перекисная 405
— — — реакции гидридного присоединения 402
Полистирол, активность радикалов

при его образовании 129
— молекулярная масса при анионной полимеризации 194
— синтез 21
— параметры кристаллической решетки изотактического полимера 445
Полисульфоны ароматические 291
— — синтез 322, 339
Полиформальдегид, синтез 245
— стабилизированный блокировкой концевых групп 397
— деполимеризация по закону концевых групп 394
Полифосфазены 264
— вулканизация по реакции деаминолиза 401
— — — — — с хлорметилсилоксанами 400
Полициклизация линейная 375
Полиэтилен, кристаллизация 441
— — под высоким давлением 450
— кристаллическая решетка 444
— реакции синтеза 21, 25
Полиэтилентерефталат 339, 371
Полиэфиры простые, реакции образования 239
— сложные 289, 292
— — трехмерные 331
Последействие упругое 471
Потенциал химический 84
Правило Карозерса для завершенности поликонденсации в момент начала гелеобразования 290
— фаз Гиббса при растворении полимеров 80
— Флори 296
— Эванса — Поляни 150
Превращения полимераналогичные 378
— — трехмерных полимеров 389
Прекращение роста цепей в поликонденсации 325
— — — в радикальной полимеризации 135
— — — — — — — за счет реакций с ингибиторами 160
Процессы поликонденсации, обратимость 303

Равновесие в поликонденсационных процессах 301
— полимеризация —деполимеризация для ненасыщенных мономеров 152
— — — — гетероциклов 236, 247, 253
— — — — циклосилоксанов 257
— — — — циклофосфазенов 262
— фазовое в растворах полимеров 101
— — при плавлении кристаллических полимеров 452
Распределение молекулярно-массовое в линейной поликонденсации 316
— — при радикальной полимеризации 162
— — — трехмерной поликонденсации 334
— Флори 163, 318
Растворители, термодинамическое качество 84
Распад макромолекул по закону случая 395
— — в твердом состоянии 398
— — смешанного типа 396
Реакции деструкции макромолекул 394
— обменные при поликонденсации 323
— обрыва цепи при катионной полимеризации алкенов 208
— передачи цепи при катионной полимеризации алкенов 208
— — — — радикальной полимеризации 142
— побочные при поликонденсации в расплаве 341
— полимеров 377
— — под действием нагревания 408
— — — — света и излучений 411
— сшивания макромолекул 399
— циклизации при поликонденсации 321
Регулирование радикальной полимеризации 159
Резолы 372
Рекристаллизация полимеров 457
Релаксация (процесс) 58, 471
— напряжения 473
Решетка кристаллическая в полимерах 444

Свойства кристаллических полимеров 452
— — механические 455
— механические релаксационные 471
— — стеклообразных полимеров 489
Сегмент (определение) 59
Системы инициирующие окислительно-восстановительные 177
— реакционные для эмульсионной поликонденсации 356
— эмульсионные инверсионные 179
Смолы глифталевые 375
— ненасыщенные 375
— фенолоформальдегидные 372
— эпоксидные 374
— — отверждение 374, 406
Сополимеризация 264

— блочная 271
— гетероциклов 285
— идеальная 269
— ионная 281
— радикальная 273
— стирола с малеиновым ангидридом 278
— схема *Q—e* 131, 278
— чередующаяся 270
Сополимеры блочные 35
— неустановленного типа 35
— номенклатура 34
— периодические 37
— поликонденсационные 328
— привитые 38
— случайные 35
— статистические 35
— чередующиеся 35
Состояния физические аморфных полимеров 465
Способность реакционная полимеров 300
— — мономеров при поликонденсации 296
— — — — — полимеризации 118
— — радикалов роста 130
— — — — — по Алфрею — Прайсу 131
— — — — — по Бэмфорду 133
Среда реакционная, влияние на анионную полимеризацию алкенов 193, 196
— — — — — катионную полимеризацию алкенов 213
Степень кристалличности 444, 451
— полимеризации 17
— — в процессах поликонденсации 304
Стереорегулирование при анионной полимеризации неполярных мономеров 199
— — — ионно-координационной полимеризации 225, 233
Структуры надмолекулярные в кристаллических полимерах 442
Сферолиты 443
Сшивание полимеров за счет реакций с другими полимерами 399
— — — — — — с низкомолекулярными полифункциональными агентами 403
— — — — — — с участием функциональных групп одного и того же полимера 401

Температура полимеризации предельная 151
— Роулинса 104
— Флори (Θ-температура) 102, 105
Температуры критические растворения полимеров 81
— перехода кристалл—пластический кристалл 431
— плавления кристаллических полимеров 446, 452, 454
— просветления 424
— стеклования 465, 479, 487
— текучести 465, 480
— хрупкости 491
Теория Медведева 180
— Пригожина 108
— Смита—Эварта 174, 176
— растворов полимеров (Флори—Хаггинса) 96
— — — Флори (новая) 111
Теплота активации вязкого течения полимеров 500
— плавления кристаллических полимеров 454
— полимеризации 149
— растворения полимеров 91
Термодинамика высокоэластической деформации 468
— плавления полимеров 454
— растворов полимеров 80
— цепной полимеризации 150
Терполимеризация 273
Течение полимеров, особенности 493
— — закон 502
Тиксотропия 498
Триоксан катионная полимеризация 245

Уравнение Аврами 447
— Карозерса 314
— состава сополимера 266

Формы макромолекул пространственные 53
— — структурные 12
Фотолиз полимеров 411
Фотополимеризация 127
Фотосенсибилизаторы 127
Функциональность 289
Функции моментов распределения молекулярных масс при радикальной полимеризации 164

Целлюлоза, гибкость макромолекул 64, 66
— гидролиз метиловых эфиров 396
Центр реакционный в поликонденсации 288
Центры активные в ионной полимеризации 186
Цепь свободно-сочлененная 60
— — с заторможенным вращением 61
Циклизация при поликонденсации 293
— — полимераналогичных превращениях 387

Циклическая полимеризация инонная 221
— — радикальная 168

Частицы полимерно-мономерные 173

Эластичность вынужденная стеклообразных полимеров 490
Электронодоноры, влияние на анионную полимеризацию алкенов 195
Энергия активации катионной полимеризации 212
— — радикальной полимеризации 149
— — реакции инициирования радикальной полимеризации 125
— — — — — — — — УФ-излучением 127
— — — обрыва цепи в радикальной полимеризации 140
— — — роста цепи в радикальной полимеризации 140
— — — терморасnада некоторых инициаторов 125
— — элементарных стадий ионнокоординационной полимеризации 228
Энтальпия плавления кристаллических полимеров 454
— полимеризации некоторых ненасыщенных мономеров 149
— растворения полимеров 90
Энтропия, изменение при высокоэластической деформации 469
— полимеризации ненасыщенных мономеров 149
— растворения полимеров 92
— — — комбинаториальная и некомбинаториальная 93
Эфиры циклические, ионная полимеризация 238
Эффект полярный в оценке активности радикалов 131
— — при сополимеризации 278
— сопряжения и активность радикалов 129
— — при сополимеризации 276
— стерический при сополимеризации 277
Эффективность инициирования 124
Эффекты полимерные в химических реакциях макромолекул:
— влияние соседних звеньев 381
— доступность функциональных групп 380
— конфигурационный и конформационный 382
— кооперативный 383
— концентрационный 386
— надмолекулярный 385
— негомогенной активности 385
— электростатический 383

Явления релаксационные механические 471
ЯМР-метод определения физических состояний полимеров 485

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 3

ЧАСТЬ I

ВВЕДЕНИЕ

Глава 1. Основные понятия и определения химии высокомолекулярных соединений 5

§ 1. Некоторые понятия и термины 5
§ 2. Структурные формы полимерных молекул 12
§ 3. Молекулярная масса (относительная молекулярная масса) полимера 17

Глава 2. Номенклатура полимеров 20

§ 1. Рациональная номенклатура 20
§ 2. Номенклатура регулярных линейных однотяжных органических полимеров 23
§ 3. Номеклатура регулярных линейных однотяжных и квазиоднотяжных неорганических и элементоорганических полимеров . . 29
§ 4. Номенклатура сополимеров 34

Глава 3. Классификация полимеров 40

§ 1. Классификация по процессам образования полимеров (или по происхождению) 40
§ 2. Общая классификация полимеров 45
§ 3. Реакции образования макромолекул 46

Глава 4. Особенности молекулярного строения полимеров 48

§ 1. Механизмы гибкости полимерных молекул 48
§ 2. Пространственные формы макромолекул регулярных и линейных однотяжных полимеров 53
§ 3. Особенности теплового движения в полимерах 56
§ 4. Оценка размеров цепных молекул 60
§ 5. Гибкость макромолекул жесткоцепных полимеров 65
§ 6. Кинетическая гибкость и факторы, которые ее определяют . . 72

Литература 74

ЧАСТЬ II

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

Глава 5. Растворы полимеров 75

§ 1. Особенности свойств растворов полимеров 75
§ 2. Химическая природа полимера и его способность к растворению 78
§ 3. Термодинамика растворов полимеров 80
§ 4. Влияние различных факторов на термодинамику растворения полимеров 94
§ 5. Теория растворов полимеров 96
§ 6. Фазовое равновесие в растворах полимеров. Θ-Условия 101
§ 7. Термодинамика растворов полимеров на основе закона соответственных состояний 108
§ 8. Гидродинамика разбавленных растворов полимеров 112
Литература 116

ЧАСТЬ III

ЦЕПНЫЕ ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ

Глава 6. Радикальная полимеризация 120

§ 1. Инициирование радикальной полимеризации 121
§ 2. Рост и обрыв цепи при радикальной полимеризации 128
§ 3. Кинетика радикальной полимеризации в массе 137
§ 4. Реакции передачи цепи при радикальной полимеризации 142
§ 5. Энергетические и термодинамические характеристики радикальной полимеризации 148
§ 6. Радикальная полимеризация на глубоких степенях превращения 155
§ 7. Регулирование и ингибирование радикальной полимеризации . . 159
§ 8. Молекулярно-массовое распределение при радикальной полимеризации 162
§ 9. Полимеризация мономеров с двумя и более ненасыщенными связями 166
§ 10. Радикальная полимеризация в массе, в растворе и в суспензии 169
§ 11. Эмульсионная полимеризация 171

Глава 7. Ионная полимеризация 185

§ 1. Общие закономерности ионной полимеризации 185
§ 2. Анионная полимеризация алкенов 191
§ 3. Катионная полимеризация алкеновых мономеров 204
§ 4. Ионная полимеризация по карбонильной группе 215
§ 5. Ионно-координационная полимеризация 222
§ 6. Ионная полимеризация гетероциклов 233

Глава 8. Цепная сополимеризация 264

§ 1. Общие положения 265
§ 2. Радикальная сополимеризация 273
§ 3. Ионная сополимеризация 281
Литература 286

ЧАСТЬ IV

СТУПЕНЧАТЫЕ ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ

Глава 9. Мономеры и реакции, используемые в ступенчатых процессах синтеза полимеров 288

§ 1. Мономеры для поликонденсации 288
§ 2. Типы и характер реакций поликонденсации 299

Глава 10. Стадии поликонденсационных процессов 305

§ 1. Образование реакционных центров 305
§ 2. Стадия образования цепных молекул при поликонденсации . . 311
§ 3. Побочные реакции на стадии образования макромолекул 321
§ 4. Стадия прекращения роста макромолекул в ступенчатых процессах 325
§ 5. Совместная поликонденсация 328
§ 6. Трехмерная поликонденсация 331

Глава 11. Методы осуществления ступенчатых реакций синтеза полимеров 336

§ 1. Поликонденсация в расплаве 338
§ 2. Поликонденсация в растворе 345
§ 3. Эмульсионная поликонденсация 355
§ 4. Межфазная поликонденсация 360
§ 5. Твердофазная поликонденсация 369
Литература 376

ЧАСТЬ V

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРОВ

Глава 12. Полимераналогичные превращения полимеров 378

§ 1. Реакционная способность полимеров 380
§ 2. Циклизация при полимераналогичных превращениях 387
§ 3. Полимераналогичные превращения трехмерных полимеров . . . 389

Глава 13. Реакция деструкции и сшивания макромолекул 394

§ 1. Процессы деструкции полимерных макромолекул 394
§ 2. Реакция сшивания макромолекул 399
§ 3. Превращения полимеров при нагревании, окислении и действии излучений 408
Литература 421

ЧАСТЬ VI

ФИЗИКА ПОЛИМЕРОВ

Глава 14. Особенности упорядоченного состояния полимеров 423

§ 1. Мезоморфное состояние веществ 424
§ 2. Глобулярные кристаллы полимеров 432
§ 3. Лиотропные жидкие кристаллы жесткоцепных полимеров . . . 433
§ 4. Кристаллические полимеры 439
§ 5. Кинетика и особенности кристаллизации полимеров 446
§ 6. Некоторые особенности свойств кристаллических полимеров . . . 452
§ 7. Термотропные жидкие кристаллы полимеров 458

Глава 15. Физические (релаксационные) состояния полимеров 464
§ 1. Природа и особенности высокоэластичности 466
§ 2. Релаксационные механические свойства полимеров 471
§ 3. Методы определения физических состояний полимеров 479
§ 4. Стеклообразное состояние полимеров 488
§ 5. Вязкотекучее состояние полимеров 493
Литература 502

Учебное издание

Киреев Вячеслав Васильевич

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Редактор Т. С. Костян
Мл. редактор Л. С. Макаркина
Художник В. Н. Хомяков
Художественный редактор Т. А. Коленкова
Технический редактор Г. А. Фетисова
Корректор С. К. Завьялова

ИБ № 8202

Изд. № ХИМ-926. Сдано в набор 25.03.91. Подп. в печать 10.10.91.
Формат 60×88$^{1}/_{16}$. Бум. офс. № 2. Гарнитура литературная. Печать офсетная.
Объем 31,36 усл. печ. л. + 0,25 усл. печ. л. форзацы. 31,85 усл. кр.-отт. 32,56 уч.-изд. л. + + 0,37 уч.-изд. л. форзацы. Тираж 5 000 экз. Зак. № 1144.

Издательство «Высшая школа», 101430, Москва, ГСП-4, Неглинная ул., д. 29/14.

Московская типография № 8
Министерства печати и информации Российской Федерации,
101898, Москва, Центр, Хохловский пер., 7.