# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

М.С. Аржаков

А.Е. Жирнов

А.А. Ефимова

Б.А. Королев

М.Б. Лачинов

Е.А. Литманович

Е.А. Лысенко

Е.В. Черникова

И.В. Чернов

# **ВВЕДЕНИЕ**

Высокомолекулярные соединения — химические соединения с молекулярной массой от нескольких тысяч до нескольких миллионов. Подавляющее большинство высокомолекулярных соединений составляют полимеры (от греч.  $\pi$ о $\lambda$  $\acute{\nu}$  - много;  $\mu$ έ $\rho$ ο $\gamma$  - часть).

Уже в самом термине «полимер» заложена информация о том, что данные соединения построены путём многократного повторения атомных групп (составных звеньев), соединённых в макромолекулы химическими связями. Химическую структуру макромолекулы описывают как n повторений составных звеньев [составное звено] $_n$ . Наименьшее составное звено, повторением которого может быть описано строение полимера, называется повторяющимся звеном. Наибольшее составное звено, которое образуется из одной молекулы мономера (исходного соединения) при полимеризации, называется мономерным звеном. Согласно рекомендации ИЮПАК название линейного полимера образуют прибавлением приставки «поли-» к названию мономера, из которого получен полимер. Например, полимер, который получают полимеризацией этилена  $CH_2 = CH_2$  за счет раскрытия двойной связи, носит название полиэтилен. Для него повторяющимся звеном является  $CH_2$  группа, а мономерным -  $CH_2CH_2$  группа. Химическая структура полиэтилена может быть представлена как многократное сочетание повторяющихся звеньев  $[-CH_2-]_n$  или мономерных звеньев  $[-CH_2-CH_2-]_n$ . Для многих полимеров, например, для полипропилена, который получают полимеризацией пропилена  $CH_2$ = $CHCH_3$ , повторяющееся и мономерное звенья совпадают - [- $CH_2$ - $CHCH_3$ - $]_n$ .

Высокая молекулярная масса полимеров - понятие относительное. Согласно определению ИЮПАК «полимер — это вещество, состоящее из молекул, характеризующихся многократным повторением одного или более типов 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». Эта ситуация показана на Рис. 1, где приведена зависимость  $T_{nn}$  гомологического ряда n-алканов от их молекулярной массы. Аналогичные зависимости характерны и для других физических свойств.

Область I резкого изменения свойства соответствует низкомолекулярным соединениям (до нескольких сотен у.е.). В области Ш, где исследуемое свойство  $(T_{nn})$  практически не зависит от молекулярной массы, - это область высокомолекулярных соединений или полимеров (молекулярные массы составляют десятки тысяч — миллионы у.е.). Промежуточной области П соответствуют олигомерные соединения с молекулярной массой от нескольких сотен до нескольких тысяч.

Два основных аспекта современной науки о полимерах связаны с их ролью в биологических процессах и с проблемами производства перспективных материалов.

Что касается биологического аспекта, отметим лишь некоторые из важнейших свойств и функций ряда биополимеров:

- нуклеиновые кислоты способны кодировать, хранить и передавать генетическую информацию на молекулярном уровне, являясь материальным субстратом наследственности;
- мышечные белки способны превращать химическую энергию в механическую работу, и их сократительная функция лежит в основе мышечной деятельности;
- ферменты и глобулярные белки обладают каталитической активностью, что определяет высокую скорость и избирательность реакций обмена, распада одних и синтеза других веществ в живой природе.

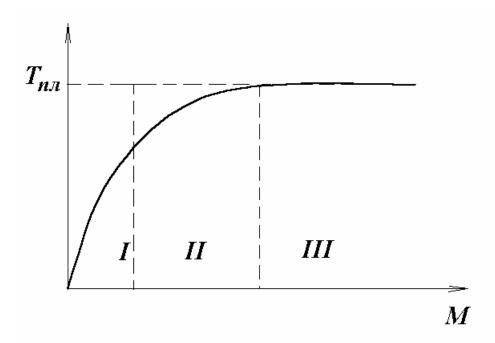


Рис. 1. Зависимость температуры плавления *н*-алканов от молекулярной массы.

Развитие полимерного материаловедения имеет тысячелетнюю историю. Натуральные полимерные материалы, такие как древесина, кожа, шерсть, шелк, растительные волокна и натуральный каучук известны человечеству с древнейших времен. Первые упоминания о синтетических полимерах, аналогов которым в природе не существует, (полистирол, поливинилхлорид) относятся к 1-й половине 19 в. Однако тогда их рассматривали как нежелательные побочные продукты «осмоления» низкомолекулярных соединений. В это же время американский предприниматель и инженер Гудъир (Goodyear) разработал серную вулканизацию натурального каучука, что положило начало развитию резинотехнической промышленности.

В первой половине 20 в. совокупность теоретических и практических исследований позволило выделить науку о полимерах в отдельную естественнонаучную дисциплину.

Автором принципиально новых представлений о полимерах как соединениях, построенных из цепных макромолекул, стал  $\Gamma$ . Штаудингер. Неоценимый вклад в теорию физической химии и статистической механики полимеров внес  $\Pi$ . Флори.

С практической точки зрения до конца 20-х гг. 20 в. наука о полимерах развивалась, в основном, как поиск методов получения синтетического каучука — заменителя натурального. Основоположником промышленного способа получения синтетического каучука стал советский химик С.В. Лебедев, который в 1926 — 1931 гг. с группой сотрудников разработал методику синтеза каучука на основе полибутадиена, а также рецептуру приготовления из него резинотехнических изделий.

В 30-х гг. были теоретически обоснованы и экспериментально доказаны радикальный (Г. Штаудингер и др.) и ионный (Ф. Уитмор и др.) механизмы полимеризации. В это же время в работах У. Карозерса были развиты представления о поликонденсационных процессах. Он же в 1931 г. синтезировал совместно с Дж. А. Ньюландом хлоропреновый каучук (неопрен), а в 1937 г. разработал метод получения полиамилов.

Становление российской науки о полимерах связано с именами С.С. Медведева, который в 30-х гг. впервые установил свободнорадикальную природу активных центров роста цепи при инициировании полимеризации пероксидами и сформулировал

понятие передачи цепи; А.П. Александрова, в эти же годы развившего представления о релаксационной природе деформации полимеров; В.А. Каргина, доказавшего в конце 30-х гг. термодинамическую обратимость растворов полимеров и сформулировавшего систему представлений о физических состояниях аморфных высокомолекулярных соединений; К. А. Андрианова, синтезировавшего в 1937 г. полиорганосилоксаны; и др.

Использование полимеров в качестве современных материалов определяется уникальным комплексом их физических и физикохимических свойств — следствием цепного строения макромолекул. К наиболее важным из этих свойств отнесем:

- высокоэластичность способность к гигантским (до 1000 %) обратимым деформациям;
- способность к ориентации за счет параллельной укладки выпрямленных линейных макромолекул, что приводит к образованию анизотропной высокопрочной структуры;
- кооперативные взаимодействия между макромолекулами с формированием полимер-полимерных комплексов (поликомплексов).

Номенклатура современных полимерных материалов чрезвычайно широка и включает следующие основные классы: каучуки, пластики, волокна, пленки, покрытия, смеси полимеров, композиционные материалы, полимерные нанокомпозиты, взаимопроникающие сетки и поликомплексы.

С точки зрения конструкционных (прочностных) свойств полимерные материалы значительно опережают металлы. В настоящее время получены полимерные волокна с прочностью до 10 ГПа. Это значит, что волокно с диаметром 1 мм способно выдерживать груз до 800 кг. Многие полимерные пластики обладают высокой ударной прочностью, т.е. не разрушаются при мгновенных нагрузках, например, при попадании камня или пули. В сочетании с прозрачностью, характерной, например, для полиметилметакрилата, это свойство определяет использование таких полимеров для остекления авиатехники, автомобилей, железнодорожного транспорта и т.п.

Отличительной особенностью полимерных материалов является их низкая (по сравнению с металлами и неорганическими материалами) плотность, лежащая в пределах  $1.0 \div 1.5 \text{ г/см}^3$ . При замене металлических материалов на полимерные этот факт определяет снижение веса конструкции, что чрезвычайно важно, в первую очередь, для авиа- и автомобилестроения. Например, замена алюминиевого сплава графитопластиком при изготовлении предкрылка самолета позволяет снизить вес на 22%, причем запас прочности изделия возрастает почти в 2 раза. При этом снижается стоимость конструкции, и уменьшается расход топлива.

Долгое время негативным свойством полимерных материалов являлась их низкая теплостойкость, не превышающая  $250 \div 300^{\circ}$ С. Однако в последнее время получены и успешно используются полимерные материалы (полимиды, ароматические полиамиды) с максимальной температурой эксплуатации в интервале  $400 \div 700^{\circ}$ С, что сопоставимо с температурой плавления ряда металлов, например, алюминия. Углеродные волокна, пластики и композиты в присутствие кислорода можно эксплуатировать до температур  $1200 \div 1500^{\circ}$ С, что сопоставимо с температурами плавления многих сортов стали. В отсутствие кислорода указанные полимерные материалы выдерживают температуры  $2000 \div 2500^{\circ}$ С.

Основные тенденции современного полимерного материаловедения связаны, вопервых, с разработкой полимерных материалов, сочетающих высокие конструкционные и функциональные свойства. К последним относятся оптические и фотохромные свойства, магниточувствительность, электропроводность и т.д.

Во-вторых, одним из насущных требований современной техники является разработка «умных» полимерных материалов, способных изменять комплекс свойств при изменении условий эксплуатации.

В-третьих, в соответствие с экологическими требованиями необходимо создание биоразлагаемых материалов, способных при захоронении эффективно деструктировать (разлагаться) под действием воды, воздуха и ферментов почвы.

Для решения этих задачи успешно используют полимерные композиты, включая нанокомпозиты, жидкокристаллические полимеры, гибридные полимерные материалы, смеси полимеров, наполненные полимеры, поликомплексы и др.

Отметим, что ассортимент полимерных продуктов год от года интенсивно расширяется, а по темпам производства и потребления полимерные материалы значительно опережают металлы и неорганические материалы.

# Глава 1. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ПОЛИМЕРАХ

# 1.1. Классификация полимеров

Существует несколько способов классификации полимеров, не исключающих, а дополняющих друг друга, которые дают наиболее полное представление об их строении, структуре и составе.

По происхождению полимеры делят на <u>природные</u>, образующиеся в растительных и животных организмах, (белки, нуклеиновые кислоты, целлюлоза, натуральный каучук), <u>искусственные</u>, полученные химической модификацией природных, (например, ацетат целлюлозы) и <u>синтетические</u> (например, полиэтилен, полистирол, поливинилхлорид и т.д.).

Синтетические полимеры, основная цепь которых построена из органических элементов (углерода, азота и кислорода) называются <u>органическими</u>. К ним относятся, например, (мет)акриловые и виниловые полимеры, полиамиды, простые и сложные полиэфиры, полиуретаны. Если основная цепь кроме органических элементов содержит другие элементы, то подобные полимеры носят название <u>элементорганических</u> (например, силоксановые полимеры). Основная цепь <u>неорганических</u> полимеров (полифосфазены, пластическая сера) полностью построена из неорганических элементов.

В зависимости от состава основной цепи полимеры классифицируют как гомоцепные и гетероцепные. К гомоцепным относятся полимеры, основная цепь которых включает только одинаковые элементы. Среди них наиболее распространены органические карбоцепные полимеры (основная цепь построена только из атомов углерода), например, полиэтилен, полиметилметакрилат, политетрафторэтилен. К неорганическим гомоцепным полимерам относится, например, пластическая сера. У гетероцепных полимеров основная цепь состоит из атомов разных элементов. К органическим гетероцепным полимерам относятся простые и сложные полиэфиры, полиамиды, полиуретаны. Гетероцепными являются все элементорганические полимеры.

По топологии (геометрии скелета макромолекулы) полимера подразделяют на (Puc. 1.1)

<u>Линейные</u>, основная цепь которых состоит из повторяющихся звеньев, соединённых друг с другом в линейную конструкцию.

<u>Разветвленные</u>, основная цепь которых содержит произвольно расположенные боковые ответвления длиной от нескольких атомов до размеров, сопоставимых с длиной основной цепи. Предельным случаем разветвлённых полимеров являются

<u>звездообразные</u> полимеры, макромолекулы которых представляют собой совокупность цепей, выходящих из одного центра. К разветвлённым относятся также <u>гребнеобразные</u> полимеры, содержащие короткие ответвления в каждом звене, например полигексадецилакрилат:

$$( \textcolor{red}{\longleftarrow} CH_2 \textcolor{red}{-} CH \textcolor{red}{\longleftarrow})_{\substack{n \\ COOC_{16}H_{33}}}$$

<u>Сшитые или сетчатые</u>, состоящие из макромолекул, образующих пространственную сетку. Среди сшитых полимеров различают <u>густо- и редкосшитые</u>, резко различающиеся по своим свойствам. К сшитым иногда относят, так называемые, "<u>лестничные</u>" полимеры, две параллельные цепи которых соединены поперечными связями в каждом звене.

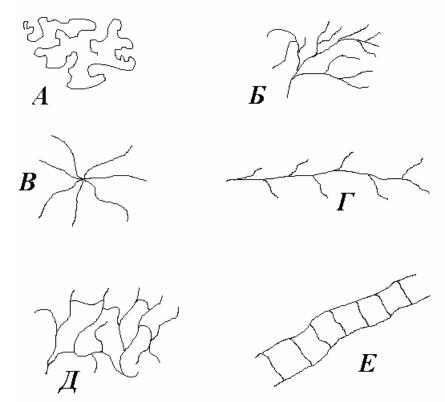


Рис.1.1. Схематическое изображение макромолекул различной топологии:

А – линейный полимер;

Б, В,  $\Gamma$  – разветвленные;

В – звездообразный;

 $\Gamma$  – гребнеобразный;

Д, Е – сшитые;

Е – лестничный.

По химическому составу различают <u>гомополимеры</u>, полученные из одного мономера, и <u>сополимеры</u>, образованные из двух или более различных мономеров.

Макромолекулы сополимеров построены из мономерных звеньев различной химической природы. В зависимости от характера распределения мономерных звеньев сополимеры делят на нерегулярные (статистические), регулярные и градиентные. В статических сополимерах периодичность распределения мономерных звеньев отсутствует, и их структура может быть представлена как хаотическое сочетание мономерных звеньев типа A и B: AABABBAAAB. В регулярных сополимерах

наблюдается строгая периодичность распределения звеньев. Примером этого могут служить чередующиеся сополимеры, построенные по типу: ABABABAB. Типичным представителем чередующихся сополимеров является синтетический сополимер стирола с малеиновым ангидридом. Строгая регулярность чередования звеньев характерна для биополимеров, например, полипептидов — сополимеров  $\alpha$ -аминокислот. В градиентных сополимерах реализуется плавное изменение содержания того или иного мономерного звена от одного до другого конца макромолекулы: AAABAABBABBB.

Если в макромолекуле сополимера мономерные звенья образуют достаточно длинные непрерывные последовательности (блоки), такие соединения называют блоксополимерами. В случае линейных блок-сополимеров блоки соединены в линейную конструкцию за счет ковалентной связи между концевыми звеньями каждого блока:  $(AAAAA)_n$ - $(BBBBB)_m$ . Если основная цепь полностью построена из мономерных звеньев типа A, а к неконцевым (внутренним) мономерным звеньям присоединены (привиты) блоки из мономерных звеньев типа B, то такие сополимеры носят название привитых блок-сополимеров.

Полимеры, макромолекулы которых содержат ионогенные группы, способные диссоциировать в растворах, называют <u>полиэлектролиты</u>. Полиэлектролиты делят на <u>полимерные кислоты</u> (поликислоты, например, полиакриловая кислота), <u>полимерные основания</u> (полиоснования, например, поливинилпиридиний) и <u>полиамфолиты</u> (сополимеры, в состав которых входят как основные, так и кислотные группы). К полиэлектролитам относятся важнейшие биополимеры — белки и нуклеиновые кислоты. В промышленности на основе сшитых полиэлектролитов получают ионообменные смолы.

#### 1.2. Конфигурация макромолекул

Конфигурацией называют относительное пространственное расположение в макромолекуле атомов или атомных групп, которое задается в процессе и не может быть изменено без разрыва химических связей основной цепи.

Различают несколько типов конфигурационной изомерии.

1. Локальная изомерия характерна для полимеров с асимметричным повторяющемся звеном (виниловые и винилиденовые полимеры, (мет)акрилаты и т.п.). Так у молекулы винилового мономера

заместители при атомах С (1) (голова) и (2) (хвост) различаются и, следовательно, возможны два типа присоединения

Присоединение по типу "голова-голова" менее вероятно, чем присоединения "голова-хвост" прежде всего из-за возникающих стерических затруднений. Так, например, в поливинилиденфториде ( $-CH_2-CF_2-$ ) $_n$  доля звеньев присоединённых по типу "голова-голова" составляет всего 5-6%.

2. Цис-транс изомерия. Этот вид изомерии характерен для полимеров, содержащих в основной цепи двойные связи (полидиены, полиацетилены) и заключается в характере расположения заместителей относительно двойных связей цепи

—
$$CH_2$$
 СH= $CH$  СH= $CH$  СH= $CH$  СH= $CH$  Цис - 1,4-полибутадиен

3. Стереоизомерия. Этот вид изомерии характерен для синтетических виниловых и (мет)акриловых полимеров общей формулы:

а также и для природных полимеров (белков, полисахаридов, нуклеиновых кислот). Стереоизомерия обусловлена различием в конфигурации тетраэдрического атома углерода, содержащего заместитель X. Рассмотрим этот тип изомерии более подробно. Поместим углеродный скелет полимерной цепи  $(-CH_2-CHX-)_n$  в плоскость рисунка. Заместители у атома углерода, связи которых обозначены толстыми линиями, направлены к читателю, а заместители, связи которых обозначены тонкими линиями - направлены от читателя.

Это одна из трёх простейших, регулярных стереоконфигураций данного винилового полимера. Другие две представлены ниже:

В полимере II все атомы углерода *СНХ* имеют одинаковую конфигурацию, но отличающуюся от конфигурации полимера I. В полимере III наблюдается чередование конфигураций полимеров I и II. Для того, чтобы ввести обозначение той или иной конфигураций посмотрим на атомы углерода, содержащие заместитель X от следующих за ним атомов C, в направлении химической связи, соединяющей эти атомы (для полимеров I и II обозначено стрелкой). Получающиеся при этом проекции расположения заместителей в полимерах I и II при рассматриваемых углеродных атомах будут следующими:

Общепринято рассматривать порядок расположения заместителей в последовательности  $X \to \mathrm{CH_2} \to \mathrm{H.}$  Такое рассмотрение потребует в полимере I перемещения против часовой стрелки, соответственно, такую конфигурацию условно обозначают (l). В полимере II потребуется перемещение по часовой стрелке и, соответствующую конфигурацию обозначают (d). Следовательно, стереоконфигурации атомов C, содержащих заместитель X в полимере I будет l, l, l, l, ..., в полимере II - d, d, d ..., а в полимере III - l, d, l, d...

Полимеры, в состав которых входят мономерные звенья, находящиеся в одинаковых или чередующихся стереоконфигурациях, называются стереорегулярными. Если стереоконфигурация звеньев цепи одинакова (l или d), то такие полимеры называют изотактическими. Когда же l и d стереоконфигурации регулярно чередуются в цепях, такие полимеры называются синдиотактическими. При нерегулярном статистическом распределении l и d конфигураций полимеры называют атактическими.

Существует упрощённый способ определения и изображения стереоизомерами, предложенный Фишером. Если полимерную цепь, изображённую вытянутой в плоскости A, спроектировать на перпендикулярную плоскость Б, и посмотреть на проекцию вдоль плоскости A, то для изотактического и синдиотактического полимеров получатся следующие изображения фишеровских проекций (Рис. 1.2.).

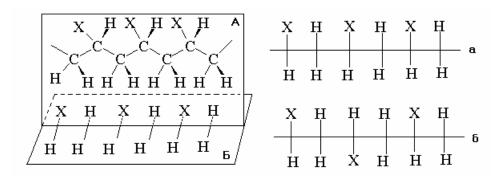


Рис. 1.2. Схема построения Фишеровской проекции цепи изотактического (а) и синдиотактического (б) винилового полимера.

Рассмотренные выше l и d конфигурации атомов углерода "задаются" в процессе синтеза полимерной цепи, в акте стереонаправленного присоединения звеньев

по типу "голова-хвост". Поэтому переход от l к d конфигурации невозможен без разрыва химических связей.

Строго говоря, атомы углерода, входящие в цепи стереорегулярных полимеров, являются асимметрическими, поскольку связаны с четырьмя различными группами (X, Н и двумя отрезками цепи, различающимися по длине и концевым группам). Следовательно, эти атомы углерода не имеют элементов симметрии (таких как центр симметрии, ось вращения и др.). Однако стереорегулярные полимеры не проявляют оптических свойств, присущих низкомолекулярным соединениям с асимметрическими атомами углерода (оптическое вращение, круговой дихроизм). Дело в том, что оптические свойства связаны с асимметрией ближайшего окружения атомов углерода, которое в цепях полимеров отсутствует, поскольку к асимметрическому атому с обеих сторон примыкают одинаковые группировки  $CH_2$ -CHX. Поэтому эти атомы называют псевдоасимметрическими. В то же время существуют синтетические полимеры, обладающие оптической активностью, если все атомные группировки, окружающие строению. асимметричный атом углерода, различны по Один из них полипропиленоксид, фишеровская проекция изотактической диады которого представлена ниже: (асимметрические атомы углерода обозначены звёздочкой)

$$\begin{array}{c|cccc}
H & CH_3 & H & CH_3 \\
\hline
 & & O & & O \\
H & H & H & H
\end{array}$$

Оптическая активность является неотъемлемым свойством биополимеров - белков, полисахаридов и нуклеиновых кислот. Причём, у биополимеров асимметрические атомы (обозначены ★) входят в молекулы исходных мономерных соединений: аминокислот, углеводов - рибозы, глюкозы:

и, соответственно, остаются в каждом звене макромолекул после их биосинтеза, как это видно из приведенных структурных формул полипептидов (поли-l-аланина) и полисахаридов (амилоза)

поли-*l*-аланин

поли-1,4-а, *d*-глюкопиранозид (амилоза)

Важной задачей физической химии полимеров является установление конфигурации макромолекул, поскольку с конфигурацией тесным образом связана структура полимеров в целом и их физико-механические свойства. Стереорегулярные полимеры - изотактического и синдиотактического строения, как правило, легко кристаллизуются, в то время как полимеры атактического строения могут находиться в аморфном состоянии. Так, например изотактический поливинилхлорид кристаллический полимер с температурой плавления 240°С, а атактический поливинилхлорид - аморфный полимер с температурой стеклования 90°C. Температура изо-полиметилметакрилата составляет 40°C, полиметилметакрилата - 160°. 1,4-*цис*-полиизопрен (натуральный каучук) является материалом, 1,4-*транс*-полиизопрен мягким податливым (гуттаперча) кристаллический полимер с температурой плавления 43°C.

Локальную конфигурацию присоединения "голова-хвост" и "голова-голова" определяют используя метод ЯМР. Наличие в боковых группах атомов, идентифицируемых этим методом ( $^{1}$ H,  $^{13}$ C,  $^{15}$ N,  $^{19}$ F) на основании зависимости взаимодействия спинов этих ядер от их взаимного расстояния по цепи позволяет оценить долю присоединений "голова-хвост". Этот же принцип лежит в основе определения стереоизомерии макромолекул. В изо-конфигурации боковые группы (X) находятся на меньшем друг от друга расстоянии, чем в синдио-конфигурации. Используя метод ЯМР высокого разрешения, идентифицирующий боковые группы X, удаётся зафиксировать сигналы от мономерных звеньев, образующих изо-, синдио- и гетеротриады, и рассчитать долю этих триад и их распределение в полимерных цепях.

#### 1.3. Конформация макромолекул

Форма изолированной макромолекулы зависит не только от набора её конфигурационных изомеров и их расположения в цепи, но обусловлена также способностью макромолекул к конформационной изомерии. Последняя определяется способностью атомов и групп атомов цепи вращаться вокруг одинарных связей. На Рис. 1.3 показано, как поворот на 180°С вокруг одной *C-С* связи в изо-триаде винилового полимера приводит к изменению конформации (формы) этой триады.

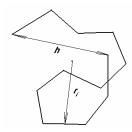
Рис. 1.3. Осуществление поворота на 180° вокруг *C-С* связи в изотактической триаде.

При этом, вращение не изменяет конфигурацию атомов *СНХ* в триаде, поскольку оно не сопровождается разрывом химических связей. Движущей силой вращения атомов вокруг одинарных связей является их тепловое движение. Под действием теплового движения макромолекулы благодаря вращению атомов или атомных групп вокруг одинарных связей, составляющих полимерную цепь, способны принимать разнообразные конформации. Действие механического или других внешних полей также может изменять конформацию макромолекул.

Конформацией макромолекулы называется пространственное расположение атомов и групп атомов, которое может быть изменено без разрыва химических связей основной цепи в результате теплового движения или внешних воздействий.

Способность к изменению конформации цепи определяет важнейшее свойство макромолекул - их *гибкость*. Введём некоторые представления о размерах полимерной пепи.

Изолированная макромолекула в процессе теплового движения может принимать большое число разнообразных конформаций. Размеры цепи характеризуют средним расстоянием между её концами  $\langle h \rangle$  (при этом обычно используют среднеквадратичное значение расстояния -  $\sqrt{\langle h^2 \rangle}$ , среднее значение квадрата расстояния). Используют также понятие о среднеквадратичном значении радиуса инерции цепи -  $\sqrt{\langle R^2 \rangle}$ . Величина  $\langle R^2 \rangle$  есть средний квадрат расстояния  $\langle r_i \rangle$  всех элементов массы цепи от её центра инерции  $\langle R^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_i^N r_i^2$ . Для макромолекул линейных полимеров квадрат среднего радиуса инерции обычно в 6 раз меньше квадрата среднего расстояния между концами цепи, т.е.  $\langle R^2 \rangle = \langle h^2 \rangle / 6$ .



Рассмотрим взаимосвязь между размерами макромолекул и основными параметрами цепи: длиной входящих в неё связей (l), их числом (N), валентными углами  $(\Theta)$  для различных моделей.

Первая простейшая модель изолированной макромолекулы — *свободно сочленённая цепь*, которая предполагает бестелесность атомов цепи и полную свободу вращения каждого последующего звена относительно предшествующегоо.

Задача состоит в том, чтобы определить набор конформаций и, соответственно, размеров, которыми можно описать свободно-сочленённую цепь, состоящую из N связей длиной l. Для этого поместим один конец цепи в начало координат и, сделаем N последовательных перемещений длиной l её другого конца под произвольными углами. Тогда вероятность того, что другой конец цепи окажется в элементе объёма dV с координатами x, y, z опишется функцией  $\Gamma$ аусса

$$W(V)dV=Ae^{-h^2b^2}dV$$
 , где  $\overline{h}^2=\sum_{i=1}^N\sum_{j=1}^N\Bigl(\overline{L_i}\cdot\overline{L_j}\Bigr),\ h^2=x^2+y^2+z^2,\ b^2=rac{3}{2Nl^2}$  .

Графическое изображение этой функции представлено на Рис. 1.4.

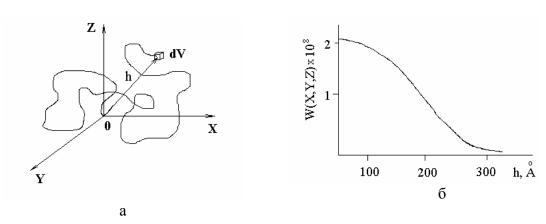


Рис. 1.4. Свободно-сочлененная цепь в трехмерном пространстве (а). Распределение Гаусса для расстояний между концами свободно-сочлененной цепи (б).  $N=10^4$ , l=2,5Å

Эта вероятность спадает с увеличением расстояния от начала координат. Если же определить вероятность нахождения конца цепи не в точечном объёме, а внутри шарового слоя толщиной dh и отстоящего от начала координат на расстоянии h, что больше соответствует реальной картине, то функция вероятности Гаусса умножается на объём шарового слоя  $4\pi h^2 dh$ :

$$W(h) = A'e^{-b^2h^2}h^2$$

Максимум этой функции смещен в сторону h = 200 А (расчет произведен для l = 2,5 Å и степени полимеризации  $10^4$ ) и соответствует dW(h)/dh = 0. Отсюда  $h^2_{max} = 2/3Nl^2$ .

Среднее значение  $(\overline{h})$ , соответствующее центру тяжести всей площади под кривой, смещено от  $h_{max}$  вправо, указывая на то, что эта функция несимметрична (Рис. 1.5).

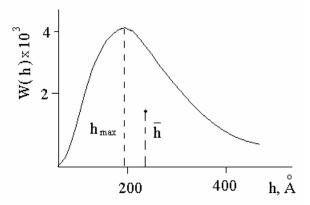
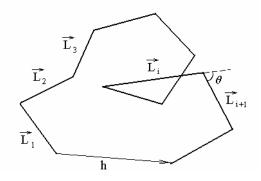


Рис. 1.5. Распределение Максвелла (проекция на плоскость) для расстояний между концами свободно-сочлененной цепи ( $N=10^4$ , l=2,5Å).

Величина квадрата среднего расстояния между концами свободно-сочлененной цепи, равна  $\left(\overline{h}^2\right)^{1/2}=\sqrt{N}l$ . Это же выражение легко также получить, если длину и направление каждой связи в свободно-сочленённой цепи описать векторами  $L_i$ , так что вектор, направленный из одного конца цепи к другому можно представить в виде суммы слагающих цепь векторов  $h=\sum_{i=1}^{\infty}L_i$ .



Определим квадрат среднего расстояния между концами цепи

$$\overline{h}^2 = \overline{h \cdot h} = \left(\sum_{i=1}^N \overline{L_i}\right) \cdot \left(\sum_{j=1}^N \overline{L_j}\right)$$

Различные индексы i и j в сумме употребляются, чтобы показать, что каждый член первой суммы следует умножить на каждый член второй суммы. После произведенного умножения получим:

$$\overline{h}^2 = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \left( \overrightarrow{L_i} \cdot \overrightarrow{L_j} \right)$$

Скалярное произведение двух последовательно расположенных векторов равно  $L_i L_{i+1} = l_{i} \cdot l_{i+1} \cos \Theta$ , где  $\Theta$  - угол между положительными направлениями этих векторов, а  $l_i$  и  $l_{i+1}$  - значения длин этих векторов. Поскольку для цепи со свободным

вращением угол  $\Theta$  в разных конформациях может принимать с равной вероятностью любые как положительные, так и отрицательные значения, то среднее значение произведения

$$L_i L_{i+1} = l_i l_{i+1} \cdot \overline{\cos} \Theta = 0$$

Подобным же образом равны 0 и все другие члены суммы, в которых отличаются индексы і от ј. Под знаком суммы остаются только члены

$$L_i L_i = l_i^2$$

 $L_i L_i = l_i^{\ 2}$  Таким образом, окончательно для  $h^2$  в случае свободно-сочленённой цепи получим следующее выражение:

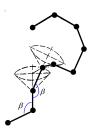
$$\overline{h}^2 = \sum_{i=1}^N {l_i}^2 = N l^2$$
 или  $(\overline{h}^2)^{1/2} = \sqrt{N} l^2$ 

Отношение контурной длины цепи к её среднеквадратичному размеру

$$\frac{L}{(\overline{h}^2)^{1/2}} = \frac{N l}{\sqrt{N} l} = \sqrt{N}$$

определяет степень скрученности свободно-сочленённой цепи. Она весьма значительна и зависит от степени полимеризации. Так при N=100 размеры цепи составляют 0,1 от размеров вытянутой цепи, а при N=10000 - всего 0,01, т.е. чем больше N, тем сильнее скручена полимерная цепь. Таким образом, полимерная цепь, находящаяся в тепловом равновесии с окружающей средой, имеет скрученную конформацию. Следовательно, приложив к цепи растягивающую силу, её можно перевести в более развёрнутое состояние, т.е. увеличить её размеры. При этом цепь выйдет из состояния равновесия, понизится ее энтропия. После снятия нагрузки цепь самопроизвольно за счёт теплового движения вернётся к исходной свёрнутой конформации. Это свойство полимерных цепей лежит в основе механизма обратимой высокоэластической деформации каучуков.

Усложним модельные представления и рассмотрим следующую модель полимерной цепи, а, именно, модель с фиксированными валентными углами.



В этом случае фиксируют валентный угол, между соседними связями, который в карбоцепном полимере равен  $109^{\circ}30'$ . В выражение для  $(\overline{h}^2)^{\frac{1}{2}}$  вводится множитель

$$\left(\frac{1+\cos\Theta}{1-\cos\Theta}\right)^{\frac{1}{2}}$$
 где  $\Theta$  - угол дополнительный к валентному, равный 70°30′. Тогда

$$(\overline{h}^2)^{1/2} = \sqrt{\frac{1+0.33}{1-0.33}} \sqrt{N} l = \sqrt{2N} l$$

Второе уточнение, вводимое в модель свободно-сочленённой цепи и ещё более приближающее её к реальной цепи, связано с учётом заторможенного вращения соседних звеньев вокруг С-С одинарных связей цепи. Эта модель носит название модели с заторможенным внутренним вращением. Затруднённость вращения обусловлена вандерваальсовым отталкиванием валентно не связанных атомов, происходящим при их сближении.

На примере полиэтилена рассмотрим как будет меняться взаимодействие заместителей при повороте группировки В вокруг связи С-С относительно группы А.

Рис. 1.6. Конформационные изомеры транс (а) и заслоненный (б) в полиэтилене.

Наименьшему значению потенциальной энергии будет способствовать конформация, в которой заместители  $CH_2$ - у обоих атомов углерода находятся в трансконформации (Рис. 1.6 а), поскольку расстояние между  $CH_2$  группами в этой конформации в 1,5 раза больше, чем у заслонённого изомера (Рис. 1.6 б).

Зависимость потенциальной энергии фрагмента цепи полиэтилена от внутреннего угла вращения заместителей  $\varphi$  вокруг C-C связи будет меняться как показано на Рис. 1.7.

Максимумы на кривой характеризуют конфомационно нестабильные состояния цепи (заслонённые изомеры); минимумы - стабильные состояния. Им соответствуют два гош- и один транс-изомеры.

Разность в энергии гош- и транс-изомеров ( $\Delta E$ ) (Рис.1.7.) определяет статистический вес этих изомеров в общей конформации цепи и тем самым характеризует их так называемую *термодинамическую гибкость*, зависящую от химического строения цепи. Величины барьеров, отделяющих гош- и транс-изомеры  $U_0$  и  $U_0$  характеризуют энергию, которую необходимо преодолеть при переходе от одного к другому изомеру, т.е. определяют *кинетическую гибкость* макромолекулы, зависящую от температуры, влияния механического и других полей и т.д. Величины потенциальных барьеров у полимеров обычно имеют следующие значения:  $\Delta E = 2-6$  кДж/моль,  $U_0 = 10-40$  кДж/моль, т.е. полимеры по своей гибкости могут различаться в 3-4 раза. Иными словами, термодинамическая гибкость характеризует способность макромолекул изменять свою конформацию под действием теплового броуновского движения составляющих ее звеньев и сегментов. Кинетическая гибкость — это способность макромолекул изменять свою конформацию под действием внешних воздействий (механического, электрического и др. полей).

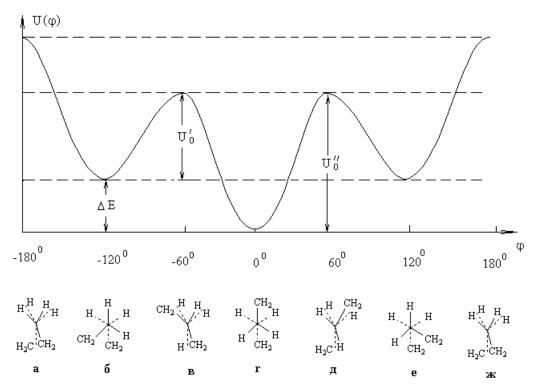


Рис.1.7. Кривая потенциальной энергии конформационных изомеров в полиэтилене а, в, д, ж — заслоненная конформация б,е — скрещенная гош-конформация г — скрещенная транс-конформация.

Для полимеров винилового ряда в силу того, что при вращении рассматривается взаимодействие трёх различных объёмных заместителей  $CH_2$ , X и CHX зависимость  $U(\varphi)$  от величины внутреннего угла вращения  $\varphi$  имеет три дискретных значения максимумов и столько же минимумов.

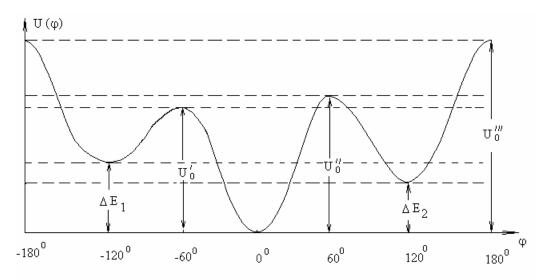


Рис.1.8. Кривая потенциальной энергии изомеров цепи винилового полимера  $\left( --CH_2--CH--\right)_n$ 

Учёт заторможенности внутреннего вращения приводит к следующему выражению для среднеквадратичных размеров цепи:

$$(\overline{h}^2)^{\frac{1}{2}} = \sqrt{Nl} \sqrt{\frac{1+\cos\Theta}{1-\cos\Theta}} \sqrt{\frac{1+\overline{\cos\varphi}}{1-\overline{\cos\varphi}}}$$

Проведём сравнительную оценку размеров макромолекул гибкоцепного полимера (полиэтилен) и жёсткоцепного полимера (поливинилнафталин), учитывая вклад заторможенного вращения. Для полиэтилена  $\overline{\cos \varphi} = 0,4$ ; это означает, что средний угол относительно свободного вращения у гош- и транс-изомеров равен 66°

$$(\overline{h}^2)^{\frac{1}{2}} = \sqrt{2N}l\sqrt{\frac{1+0.4}{1-0.4}} = 1.53\sqrt{2N}l$$

Таким образом, у гибкоцепного полиэтилена средние размеры цепи всего в 1,5 раза больше, чем у свободно-сочленённой цепи с фиксированными валентными углами. У жёсткоцепного полимера разрешённый угол вращения обычно не превышает 10-15°,

т.е.  $\overline{\cos\varphi} = 0.96 - 0.98$ , откуда  $(\overline{h}^2)^{\frac{1}{2}} = 9.9\sqrt{2N}l$ , т.е. размеры цепи жёсткоцепного полимера в 6,6 раз превышают размеры макромолекулы гибкоцепного полимера.

До сих пор внутреннее вращение в цепи рассматривалось вокруг изолированных связей. В реальных цепях разность энергий между двумя конформациями зависит от изомерного состава соседних звеньев, т.е. цепь представляет собой кооперативную систему, в которой энергия поворота вокруг каждой связи зависит от угла поворота вокруг соседних связей. Это легко видеть на примере фрагмента цепи, составленной из изо-диады.

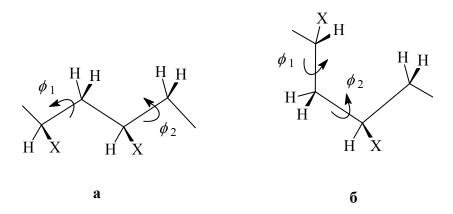


Рис.1.9. Влияние угла поворота  $\varphi_2$  на свободу вращения вокруг связи  $C_1$ - $C_2$  ( $\varphi_1$ ) в изодиаде винилового полимера.

На свободу вращения вокруг связи 1-2 (угол  $\varphi_1$ ) оказывает влияние расстояние между заместителями X, которое зависит от угла поворота  $\varphi_2$  вокруг связи 2-3. В случае (б) величина разрешённого угла поворота  $\varphi_1$  будет больше. Следовательно, вращение в изтактической цепи можно описать с помощью двух углов вращения  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$ . В синдиотактическом полимере "структурное" звено состоит из диады мономерных l и d звеньев, поэтому вращение в синдиотактической цепи следует описывать уже с помощью двух пар углов  $\varphi_1 \varphi_1$  и  $\varphi_2 \varphi_2$ , относящихся к l и d мономерным звеньям.

Учет кооперативности вращения приводит к введению ещё одного множителя  $\Delta$  в выражение для среднеквадратичного расстояния

$$(\overline{h}^2)^{\frac{1}{2}} = \sqrt{N}l\sqrt{\frac{1+\cos\Theta}{1-\cos\Theta}}\sqrt{\frac{1+\overline{\cos\varphi}}{1-\overline{\cos\varphi}}}\sqrt{1+\Delta}$$

Так, в полиизобутилене учёт кооперативности вращения приводит к возрастанию  $(\overline{h}^2)^{\frac{1}{2}}$  на 45%.

Для сравнительной оценки гибкости макромолекул различных полимеров их цепи представляют свободно-сочленёнными, состоящими из отрезков, называемых статистическими сегментами. Каждый из сегментов включает столько мономерных звеньев, сколько необходимо для того, чтобы он мог свободно вращаться относительно предыдущего сегмента (Рис.1.10).

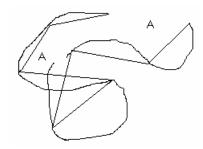


Рис.1.10. Полимерная цепь, образованная из статистических сегментов.

Таким образом, статистический сегмент (или сегмент Куна) A является мерой свободы вращения в реальных макромолекулах и, соответственно, мерой их гибкости. Учитывая сказанное, квадрат среднего расстояния между концами цепи  $\overline{h}^2$  и её контурную длину L можно выразить через величину сегмента A:  $\overline{h}^2 = ZA^2$ , L = ZA = NI. Поделив первое выражение на второе получим:  $A = \frac{\overline{h}^2}{NI}$ . Следовательно,

экспериментально определяя  $\overline{h}^2$  (из данных светорассеяния, вискозиметрии растворов полимеров) и вычисляя Nl можно найти величину сегмента практически для любого линейного полимера.

В таблице 1.1. представлены величины A некоторых полимеров и число входящих в сегмент мономерных звеньев. Хорошо видно, что в зависимости от гибкости полимерной цепи её сегмент может содержать от нескольких единиц до нескольких десятков мономерных звеньев.

Как отмечено выше, величину статистического сегмента можно рассчитать из экспериментальных данных по определению размеров макромолекул в растворах. Но существует также необходимость определения гибкости полимеров и в конденсированной фазе. В этих случаях измеряют скорости течения расплавов полимеров или их механические деформации в области перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое. Сопоставляемым критерием гибкости полимеров в этих измерениях являются отрезки цепи, ответственные за течение или механические свойства, называемые кинетическим и механическим сегментами, соответственно. Эти отрезки по величине не равны друг другу и статистическому сегменту.

Полимер	Формула	Величина $cermenta A, Å$	Число мономерных звеньев в сегменте, <i>A/l</i>
Полидиметилси- локсан	CH <sub>3</sub> (—Si-O—) CH <sub>3</sub>	14,0	4,9
Полипропилен	(—CH <sub>2</sub> -CH—) CH <sub>3</sub>	21,7	8,6
Полистирол	(—CH <sub>2</sub> —CH—) <sub>n</sub>	20,0	7,9
Поливинилхлорид	(—CH <sub>2</sub> -CH—)   n   Cl	29,6	11,7
Поливинил- нафталин	(—CH <sub>2</sub> —CH—) <sub>n</sub>	38,7	17,4
Тринитро- целлюлоза	CH <sub>2</sub> ONO <sub>2</sub> H H H H O <sub>2</sub> NO ONO <sub>2</sub>	200	30

# 1.4. Молекулярно-массовые характеристики полимеров

Молекулярная масса, являющаяся одной из основных характеристик любого химического соединения, приобретает в случае высокомолекулярных соединений особую роль, т.к. она также служит мерой длины цепной молекулы. Последнюю также характеризует число повторяющихся звеньев или степень полимеризации макромолекулы P, которая связана с молекулярной массой M простым соотношением: M = Pm, где m - молекулярная масса звена.

Понятия молекулярной массы полимера и низкомолекулярного соединения не адекватны между собой. Это различие связано с тем, что практически все синтетические полимеры не являются индивидуальными соединениями в общепринятом смысле, а представляют собой смесь полимергомологов одинакового состава, но различных степеней полимеризации и различных молекулярных масс (полидисперсность). Полидисперсность синтетических высокомолекулярных соединений обусловлена особым характером реакций их получения. Фактически для

синтетических полимеров в отличие от низкомолекулярных соединений не выполняется закон постоянства состава. Отметим, что биополимеры имеют строго одинаковую молекулярную массу, т.е. являются монодисперсными.

Понятие молекулярная масса и макромолекула, вообще, теряют свой смысл для сшитых полимеров с пространственной, трехмерной структурой. Такие полимеры характеризуют густотой или частотой сшивки, то есть длиной отрезков цепей между узлами трёхмерной сетки.

Для полной молекулярно-массовой характеристики полимеров используют понятия средней молекулярной массы, молекулярно-массоового распределения и степени полидисперсности.

Рассмотрим образец синтетического полимера, состоящего из n фракций, каждая из которых характеризуется определенной молекулярной массой.

Среднечисловую молекулярную массу такого полимера оценивают как

$$\overline{M_n} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} ,$$

где  $M_i$  - молекулярная масса и  $N_i$  - количество молекул i-ой фракции.

Ее физический смысл – сумма числовых долей молекул каждой фракции, умноженных на молекулярную массу данной фракции.

Средневесовую молекулярную массу оценивают как

$$\overline{M_{w}} = \frac{\sum N_{i} M_{i}^{2}}{\sum N_{i} M_{i}}.$$

Эта величина представляет собой сумму массовых долей молекул каждой фракции, умноженных на молекулярную массу данной фракции.

Для оценки молекулярной массы полимера используют также *z*-среднюю молекулярную массу, не имеющую, в отличие от предыдущих, ясного физического смысла

$$\overline{M_z} = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2}.$$

Очевидно, что для полидисперсного полимера  $\overline{M}_n \langle \overline{M}_w \langle \overline{M}_z \rangle$ , причем с увеличением полидисперсности наблюдаемая разница увеличивается. Количественно степень полидисперсности оценивают как отношение средневесовой и среднечисловой молекулярных масс.

Более детальный анализ молекулярно-массовых характеристик полимеров основан на рассмотрении функций молекулярно-массового распределения (ММР).

Различают дифференциальную и интегральную функции. Для интегральной функции ордината имеет смысл числовой  $q_n$  или весовой  $q_w$  доли макромолекул с  $M \le M_i$ , то есть доли макромолекул с массой, не превышающей значения абциссы.

Интегральная функция распределения является неубывающей и изменяется в пределах от 0 до 1. В случае дифференциальной функции MMP на ординате отложена

числовая или весовая доли макромолекул с молекулярными массами, лежащими в пределах  $M_i \div M_i + dM$  , где dM – бесконечно малая величина:

$$\rho_n(M) = \frac{dq_n(M)}{dM}, \ \rho_w(M) = \frac{dq_w(M)}{dM}.$$

Типичные функции ММР приведены на Рис. 1.11.

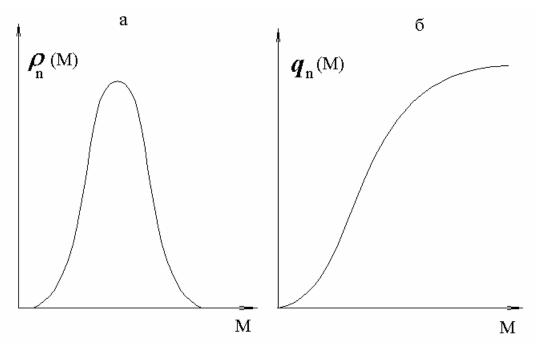


Рис. 1.11. Числовые дифференциальная  $\rho_n(M)$  (a) и интегральная  $q_n(M)$  (б) функции молекулярно-массового распределения.

Абсцисса, соответствующая середине перегиба числовой интегральной и пику числовой дифференциальной функции ММР, отвечает среднечисловой молекулярной массе полимера. Ширина на полувысоте дифференциальной числовой функции ММР является характеристикой степени полидисперсности полимера.

#### Глава 2. РАСТВОРЫ ПОЛИМЕРОВ

Высокомолекулярные соединения не существуют в газообразном состоянии. В связи с этим, информацию об их молекулярных параметрах (молекулярно-массовые характеристики, размер, конформационный набор и т.п.) можно получить только при изучении растворов этих веществ.

Исследование поведения макромолекул в растворах важно не только для определения их молекулярных характеристик, но имеет и самостоятельное значение, так как многие полимеры используются или перерабатываются в растворенном виде. Кроме того, ряд полимеров специально вводятся в раствор для регулирования вязкости и получения гелей, что находит широкое применение в нефтехимической, парфюмерной, фармацевтической и других отраслях промышленности.

Таким образом, знание закономерностей поведения макромолекул в растворах важно как с теоретической, так и с практической точек зрения. В данной главе последовательно рассматриваются вопросы, связанные с особенностями растворения полимеров, термодинамикой взаимодействия полимер-растворитель, фракционированием полимеров, а также дан обзор современных методов определения молекулярно-массовых характеристик макромолекул.

# 2.1. Природа растворов полимеров

Вопрос о природе полимерных растворов долгое время оставался дискуссионным, так как размеры макромолекул соизмеримы с размерами коллоидных частиц, и растворы полимеров обнаруживают ряд свойств, характерных для коллоидных золей (эффект Тиндаля, замедленная диффузия, тиксотропия и др.).

В конце 30-х годов Каргиным, Папковым и Роговиным было доказано, что растворы полимеров являются истинными.

Истинный раствор - это молекулярно-дисперсная система, для которой характерны следующие признаки:

- самопроизвольность образования и термодинамическая устойчивость, равновесность;
- постоянство концентрации во времени;
- однофазность и гомогенность.

Основным доказательством термодинамической устойчивости системы является ее подчинение правилу Фаз Гиббса, основному закону равновесия гетерогенных систем, который для конденсированных систем (не имеющих газовой фазы) имеет вид:  $\Phi + C = K + 1$ , где  $\Phi$  - число фаз, K - число компонентов, C - число степеней свободы, т.е. число переменных, полностью определяющих состояние системы, которое можно произвольно менять без нарушения числа фаз.

Графическим изображением правила фаз Гиббса является диаграмма состояния (или фазовая диаграмма), которая для двухкомпонентных систем имеет вид кривой растворимости (или кривой взаимного смешения компонентов) в координатах "температура - состав". Для систем полимер-растворитель состав выражают обычно в весовых или объемных  $(\varphi)$  долях полимера.

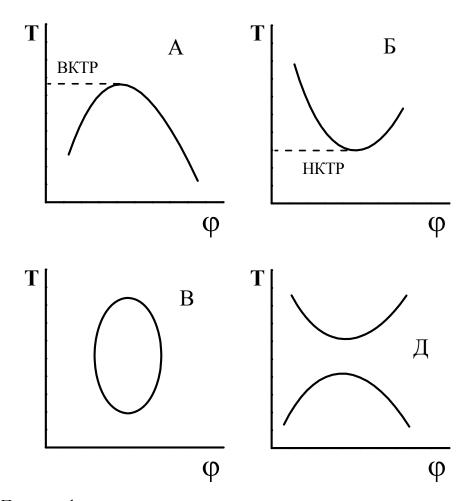


Рис. 2.1. Примеры фазовых диаграмм для систем «полимер – растворитель».

Минимальная температура, выше которой не наблюдается расслоения в системе, называется верхней критической температурой растворения (ВКТР) (Рис. 2.1.А), а отвечающая ей концентрация - критической концентрацией. Примером систем, обладающих ВКТР, могут служить: ацетилцеллюлоза-хлороформ, полиизобутилен-бензол, полистирол-циклогексан.

Существуют системы, характеризующиеся *нижней критической температурой растворения* (НКТР) (Рис. 2.1.Б). НКТР - это максимальная температура, ниже которой ни при какой концентрации раствора не наблюдается расслоения в системе. Например, полиэтиленоксид-вода, метилцеллюлоза-вода, нитроцеллюлоза-этиловый спирт обладают НКТР.

Для некоторых систем полимер-растворитель (например, полипропиленоксид-вода) получены замкнутые кривые растворимости с НКТР и ВКТР, причем НКТР < ВКТР (Рис. 2.1.В). НКТР, лежащая в области ниже температуры кипения растворителя, характерна для сильно взаимодействующих компонентов, например, когда растворение сопровождается образованием водородных связей между молекулами. При нагревании тепловое движение нарушает эти связи и взаимная смешиваемость ухудшается , происходит расслоение системы.

Известен еще один тип НКТР (Рис. 2.1.Д), которая лежит выше ВКТР и выше температуры кипения растворителя, но ниже критической температуры перехода жидкость-пар для растворителя. Эта НКТР (точка Роулинсона) наблюдается в случае компонентов, идентичных по химическому строению, но сильно различающихся по размерам. Расслоение системы обусловлено большой разницей в термических коэффициентах расширения компонентов. При повышении температуры растворитель стремится расшириться сильнее, чем полимер, но, находясь в растворе, сделать это не может. В результате растворитель оказывается как бы в более сжатом состоянии, его молекулы ассоциируют, как и молекулы полимера, вызывая фазовое разделение системы. Точка Роулинсона повышается с увеличением размеров молекул растворителя. Диаграммы состояния типа изображенной на рис. 2в получены для многих систем полимеррастворитель, например, полиэтилен-алканы, полистирол-циклогексан, поливинилацетат-этилацетат, поливиниловый спирт-вода и др.

Применимость правила фаз к системам полимер-растворитель однозначно доказывает, что это термодинамически устойчивые обратимые системы, и что растворы полимеров являются истинными. Однако, из-за большой разницы в размерах молекул полимера и растворителя равновесие в растворах полимеров устанавливается медленно (иногда в течение недель и месяцев) и сильно зависит от природы полимера и растворителя, молекулярной массы и концентрации полимера.

#### 2.2. Особенности процесса растворения полимеров

Первой стадией растворения любого полимера является *набухание*. Набухание - это процесс поглощения полимером низкомолекулярной жидкости, сопровождающийся увеличением массы, объема полимера и изменением конформации его макромолекул.

Набухание обусловлено большой разницей в размерах и, следовательно, в скоростях диффузии молекул полимера и низкомолекулярного растворителя, а также сильным межмолекулярным взаимодействием в полимере. При соприкосновении полимера с растворителем более подвижные малые молекулы растворителя проникают в фазу полимера, не нарушая сплошности полимерного тела, что приводит к значительному увеличению объема полимера. Набухший полимер представляет собой раствор низкомолекулярной жидкости в полимере.

Если растворение полимера останавливается на стадии набухания, то говорят об ограниченном набухании. Так, полимеры пространственного строения могут только ограниченно набухать, образуя студни. Способность полимеров к набуханию характеризуют степенью набухания ( $\beta$ ), которую определяют как количество поглощенной полимером жидкости, отнесенное к единице массы или объема полимера.

В случае полимеров линейного строения, при изменении условий (температуры, концентрации и др.) ограниченное набухание может перейти в неограниченное, т.е. в растворение полимера. Малоподвижные макромолекулы начинают диффундировать в растворитель до образования гомогенного раствора.

Поскольку растворы полимеров являются истинными, их образование сопровождаются уменьшением изобарно-изотермического потенциала

$$\Delta G = (G_{p-pa} - \Sigma G_{\kappa o Mn.}) < 0$$

где  $G_{p-pa}$  - изобарно-изотермический потенциал раствора;  $\Sigma$   $G_{\textit{комп.}}$  - сумма изобарно-изотермических потенциалов компонентов до растворения.

Так как  $\Delta G = \Delta H$  -  $T\Delta S$ , где  $\Delta H = H_{p-pa}$  -  $\Sigma H_{\text{комп.}}$  и  $\Delta S = S_{p-pa}$  -  $\Sigma S_{\text{комп}}$  - изменения, соответственно, энтальпии и энтропии системы при растворении, то самопроизвольное растворение полимера возможно в следующих случаях:

- 1).  $\Delta H < 0$  и  $\Delta S > 0$ . Растворение сопровождается возрастанием энтропии и выделением тепла (растворение экзотермическое). В этом случае энергия взаимодействия между разнородными молекулами больше, чем между однородными.
- 2).  $\Delta H < 0$  и  $\Delta S < 0$ , при условии  $|\Delta H| > |T\Delta S|$ . Растворение при этом также экзотермическое, но сопровождается уменьшением энтропии. Это наблюдается, например, при растворении полярных полимеров в полярных растворителях. Энтропия уменьшается за счет иммобилизации растворителя в сольватных оболочках макромолекул. При повышении температуры, когда  $|\Delta H| \leq |T\Delta S|$  происходит расслоение системы, т.е. система обладает НКТР.
- 3).  $\Delta H > 0$  и  $\Delta S > 0$ , при условии, что  $|\Delta H| < |T\Delta S|$ . Растворение происходит за счет возрастания энтропии и сопровождается поглощением тепла, т.е. растворение эндотермическое. Это наблюдается в случае гибкоцепных полимеров и неполярных растворителей. При понижении температуры, когда  $|\Delta H| \geq |T\Delta S|$ , в системе наблюдается расслоение, т.е. система обладает ВКТР.
- 4).  $\Delta H = 0$  и  $\Delta S > 0$ . Растворение осуществляется за счет возрастания энтропии и сопровождается нулевым тепловым эффектом (растворение атермическое). Это наблюдается в некоторых случаях при растворении полимера в своем гидрированном мономере (например, полиизобутилен в изооктане, поливинилацетат в этилацетате).

#### 2.3. Особенности термодинамического поведения макромолекул в растворе

Растворение полимера протекает самопроизвольно, если имеется сродство между компонентами раствора. Термодинамическим критерием сродства является отрицательное изменение свободной энергии смешения ( $\Delta G_{\scriptscriptstyle {\it c}\!\scriptscriptstyle{M}}\langle 0$ ) и химического потенциала данного компонента системы ( $\Delta \mu_i \langle 0$ ). Чем больше абсолютные значения этих разностей, тем больше термодинамическое сродство между компонентами. По величине термодинамического сродства растворители делят на «хорошие» и «плохие».

Простейшей моделью системы «полимер – растворитель» является идеальный раствор. Идеальным называют раствор, при образовании которого не выделяется и не поглощается тепло, а объем раствора равен сумме объемов компонентов, т.е. энтальпия и объем являются аддитивными свойствами системы

В термодинамике растворов положительным отклонением от идеального поведения, например, от закона Рауля, называют ситуацию, когда парциальное давление растворителя над раствором больше, чем идеальное. В этом случае, компоненты смешиваются хуже, чем в идеальном растворе («плохой» растворитель). Как результат, молекулы растворителя в большей степени переходят в газовую фазу, а растворенное вещество находится как бы в ассоциированном состоянии.

Отрицательным называют отклонение от закона Рауля, при котором парциальное давление растворителя над раствором меньше, чем идеальное. При этом, т.е. компоненты хорошо взаимодействуют, сродство их выше, чем в идеальном растворе, число молекул

растворителя в газовой фазе меньше («хороший» растворитель).

Наблюдаются также ситуации, когда поведение реального раствора описывается законом, выведенным для идеального. Соответствующие растворители называют  $\Theta$ -растворителями.

Для описания физикохимического и термодинамического поведения растворов используют уравнение состояния.

Уравнением состояния называется уравнение, связывающее в интегральной форме давление, объем, температуру, концентрацию и другие свойства системы, находящейся в равновесии. Общий вид уравнения: f(P,V,T,...)=0, или его можно решить относительно одного свойства, например, давления: P=f(V,T...). Для раствора полимера уравнение состояния связывает осмотическое давление (либо любое другое коллигативное свойство) с температурой, концентрацией раствора и индивидуальными характеристиками компонентов. Как известно, осмотическое давление раствора  $(\pi)$  связано с изменением химического потенциала растворителя соотношением  $\Delta \mu_1 = -\overline{V_1} \pi$  и

$$\pi = -\frac{\Delta \mu_1}{\overline{V_1}} = -\frac{RT}{\overline{V_1}} \left[ \ln(1 - \varphi_2) + \left( 1 - \frac{1}{Z} \right) \varphi_2 + \chi \varphi_2^2 \right]$$
 (2.1)

Для области полуразбавленных растворов полимеров, для которых справедливо данное уравнение, выражение его можно упростить, разлагая в ряд  $\ln(1-\varphi_2)$  и ограничиваясь лишь двумя членами разложения:

$$\pi = \frac{RT}{\overline{V_1}} \left[ \frac{\varphi_2}{Z} + \left( \frac{1}{2} - \chi \right) \varphi_2^2 \right] \tag{2.2}$$

Выразим концентрацию полимера в г/мл, учитывая при этом, что

$$\varphi_2 = C_2/\rho_2$$
;  $\overline{V}_2 = \overline{V}_1 Z$ ;  $\overline{V}_1 = M_1/\rho_1$ ;  $\overline{V}_2 = M_2/\rho_2$ ;

где  $C_2$  - концентрация полимера,  $\rho_1$ ,  $\rho_2$ , и  $M_1$ ,  $M_2$  - соответственно, плотности и молекулярные массы растворителя и полимера.

В результате получим уравнение состояния полимерного раствора:

$$\frac{\pi}{C_2} = \frac{RT}{M_2} + \frac{RT\rho_1}{M_1\rho_2^2} \left(\frac{1}{2} - \chi\right) C_2 \tag{2.3}$$

Это уравнение для приведенного осмотического давления ( $\pi/C_2$ ) раствора полимера находится в хорошем согласии с экспериментом, особенно в случае растворов гибкоцепных полимеров.

В общем виде уравнение (2.3) можно записать как

$$\frac{\pi}{C} = RT(A_1 + A_2C) \tag{2.4}$$

где C – концентрация полимера в растворе,  $A_1$  и  $A_2$  - вириальные коэффициенты.

Сравнивая уравнение (2.4) с уравнением Вант-Гоффа для идеального раствора  $\pi = \frac{RTC}{M}$ , можно заключить, что второй вириальний коэффициент учитывает отклонение полимерного раствора от идеального поведения. Определяют  $A_2$  как тангенс угла наклона зависимости приведенного осмотического давления  $\pi/C$  от C (Рис. 2.2).

Второй вириальный коэффициент  $A_2$  существенно зависит от природы растворителя и может служить критерием качества растворителя.

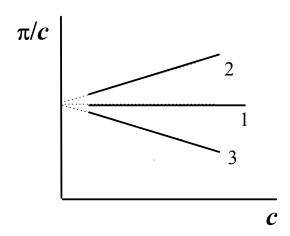


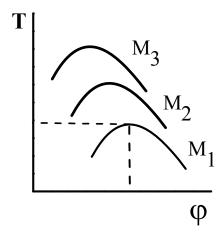
Рис. 2.2. Типичные зависимости приведенного осмотического давления от концентрации раствора

В хороших растворителях  $A_2 > 0$  (прямая 2, Рис. 2.2), а в плохих  $A_2 < 0$  (прямая 3, Рис.2.2). Существуют также  $\Theta$ -растворители, в которых  $A_2 = 0$  (прямая 1, Рис. 2.2), и уравнение (2.4) превращается в закон Вант-Гоффа. В этих условиях поведение реального раствора полимера подчиняется законам для идеальных растворов.

Для данной системы «полимер – растворитель», качество выбранного растворителя зависит от температуры. Раствор формально подчиняется закону Вант-Гоффа при определенной температуре, которая называется  $\Theta$ -температурой. Отклонение от нее приводит к ухудшению или улучшению качества растворителя.

 $\Theta$ -температуру можно определить, экстраполируя зависимость  $A_2$  от температуры к нулевому значению  $A_2$ , а также из анализа фазовых диаграмм для фракций полимера с различной молекулярной массой.

Для примера, рассмотрим фазовые диаграммы с ВКТР для полимергомологов с  $M_1 < M_2 < M_3$  (Рис. 2.3). Хорошо видно, что с увеличением молекулярной массы повышается ВКТР и снижается соответствующая ей концентрация раствора.  $\Theta$ -температуру определяют как критическую температуру растворения полимера бесконечно большой молекулярной массы. Для этого строят зависимость 1/BKTP от  $1/\sqrt{M}$ . Экстраполяция данной линейной зависимости на нулевую величину абсциссы  $(1/\sqrt{M})$ , т.е. на бесконечно большую молекулярную массу отсекает на ординате отрезок, равный  $1/\Theta$ . Аналогично определяют  $\Theta$ -температуру для систем с НКТР.



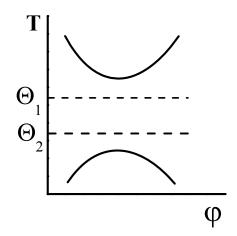


Рис. 2.3. Фазовые диаграммы для полимергомологов с  $M_1 < M_2 < M_3$ .

Рис. 2.4. Общий вид фазовой диаграммы раствора полимера.

Каждой критической температуре растворения отвечает своя  $\Theta$ -температура. Для систем, характеризующихся сосуществование ВКТР и НКТР, наблюдаются две  $\Theta$ -температуры (Рис. 2.4). В области между  $\Theta_1$  и  $\Theta_2$  данный растворитель является хорошим, а при температурах выше  $\Theta_1$  и ниже  $\Theta_2$  - плохим.

# 2.4. Невозмущенные размеры и оценка гибкости цепи полимера

Рассмотрим состояние индивидуальной макромолекулы  $\Theta$ -условиях. Макромолекулу можно представить как раствор связанных друг с другом сегментов, на который действуют осмотические силы, стремящиеся уравнять концентрацию сегментов во всем растворе. С другой стороны, осмотическим силам противодействуют упругие силы, препятствующие уходу сегментов из области, занятой макромолекулой. В когда осмотические силы полностью скомпенсированы равновесии, установится некоторое распределение концентрации сегментов внутри объема, занятого полимерной молекулой. Отметим, что распределение сегментов относительно центра массы макромолекулы в растворителе также описывается функцией Гаусса (см. раздел 1.3). Макромолекулы с распределением сегментов по закону Гаусса называют гауссовыми клубками.

Равновесную гибкость можно также охарактеризовать величиной статистического

термодинамического сегмента (b), которая определяется из невозмущенных размеров макромолекулы. Реальную цепь полимера, содержащую n звеньев длиной l каждое можно рассматривать как идеализированную свободно сочлененную цепочку из Z отрезков (сегментов) длиной b каждый, причем b > l, Z < n. Размеры такой цепочки определяются по формуле:

$$\overline{h}_0^2 = Zb^2 \tag{2.5}$$

При этом полная длина идеализированной свободно сочлененной цепи L=Zb, а контурная длина (длина выпрямленной без нарушения валентных углов) реальной цепи  $L=n\ l\sin(\Theta/2)$ , где  $\Theta$  валентный угол. Отсюда

$$Zb = n l \sin(\Theta/2) \tag{2.6}$$

Совместное решение выражения (2.5) и (2.6) дает

$$b = \frac{\overline{h}_{\Theta}^2}{L} = \frac{\overline{h}_{\Theta}^2}{nl\sin\Theta/2}$$
 (2.7)

Для полимеров винилового ряда:

$$b = \frac{\overline{h}_{o}^{2}}{2\overline{P}l\sin\Theta/2} \tag{2.8}$$

где  $\overline{P}_{_{\! n}}$  - степень полимеризации полимера; множитель "2" появляется из-за того, что число связей в основной цепи в два раза больше, чем число мономерных звеньев.

# 2.5. Коэффициент набухания макромолекулы

Как уже отмечалось, в разбавленном растворе полимера в инертном растворителе осмотические силы приводят к диффузии растворителя внутрь полимерного клубка, а упругие силы препятствуют диффузии сегментов макромолекулы в объем раствора, не занятый полимером. Осмотические силы существенно зависят от свободной энергии взаимодействия полимер-растворитель: чем она больше, тем больше растворителя проникает внутрь полимерного клубка. Другими словами, улучшение качества растворителя ведет к увеличению размеров макромолекулярного клубка, к его набуханию.

Если в  $\Theta$ -растворителе размеры полимерного клубка, которые определяются только химическим строением и степенью полимеризации цепи, составляют величину  $(\overline{h}_{_{\!\Theta}}^{^2})^{\!\!\!\!\!V^2}$ , а в хорошем растворителе, который способен взаимодействовать с макромолекулой, размеры последней равны  $(\overline{h}^{^2})^{\!\!\!\!\!V^2}$ , то отношение этих величин  $\alpha$ 

$$\alpha = \frac{\left(\overline{h}^{2}\right)^{1/2}}{\left(\overline{h}_{\Theta}^{2}\right)^{1/2}} \tag{2.9}$$

показывающее, во сколько раз изменились размеры макромолекулы при изменении взаимодействия полимер-растворитель, называется коэффициентом набухания макромолекулы.

Улучшение качества растворителя (для систем с ВКТР) наблюдается по мере повышения температуры. Поэтому коэффициент набухания зависит от температуры и эта зависимость выражается уравнением:

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 2C_m \Psi_1(1 - \Theta/T) M^{1/2}, \qquad (2.10)$$

где  $C_m$  - численный коэффициент пропорциональности, не зависящий от молекулярной

массы и температуры. Из этого уравнения следует, что для систем с ВКТР коэффициент набухания  $\alpha$  является возрастающей функцией температуры, и при  $T>\Theta$  (в хорошем растворителе)  $\alpha>1$ . При  $T=\Theta$   $\alpha=1$ , т.е. в  $\Theta$ -растворителе макромолекула имеет невозмущенные размеры. При  $T<\Theta$  ( $\alpha<1$ . Это означает, что в плохом растворителе макромолекула находится в более компактном состоянии по сравнению с  $\Theta$ -растворителем.

#### 2.6. Вискозиметрия разбавленных растворов полимеров

Метод вискозиметрии один из самых простейших в аппаратурном оформлении, и в то же время он позволяет получать такие важные характеристики макромолекул, как молекулярная масса, размеры, коэффициент набухания, степень полидисперсности и др.

Вязкость, или внутреннее трение жидкости, обусловлено взаимодействием молекул жидкости. Вязкость жидкости проявляется при ее течении. Течение жидкости в капилляре (с диаметром x) характеризуется возникновением градиента скорости  $(\frac{dv}{dx})$  вследствие того, что слой, непосредственно примыкающий к стенке капилляра, остается неподвижным, а слой, находящийся в центре капилляра, движется с максимальной скоростью. Ламинарный поток, т.е. послойное перемещение жидкости, описывается законом Ньютона, согласно которому напряжение сдвига  $\tau$ , вызывающее течение жидкости, пропорционально градиенту скорости течения:

$$\tau = \eta \, \frac{dv}{dx} \tag{2.11}$$

Коэффициент пропорциональности ( $\eta$ ) называется коэффициентом вязкости или просто вязкостью. Единицей измерения вязкости является пуаз ( $\pi$ ): 1 пуаз = 1 дин·сек·см<sup>-2</sup>. Например, вязкость воды при  $20^{\circ}$ С составляет 0,01 п или 1 сантипуаз (сп); вязкости бензола, ацетона и др. 0,6 ÷ 7 сп; вязкости расплавов полимеров  $10^{11}$  ÷  $10^{12}$  п; вязкости растворов полимеров лежат в пределах 0,01 ÷  $10^{12}$  п.

Вязкость можно рассматривать как меру энергии, рассеиваемой в форме теплоты в процессе течения жидкости. Растворы полимеров обладают более высокой вязкостью по сравнению с низкомолекулярными жидкостями. Это связано, с одной стороны, с большими затратами энергии на преодоление сил взаимодействия полимер-полимер и полимер-растворитель при течении. С другой стороны, макромолекула, будучи помещенной в ламинарный поток растворителя, оказывается разными своими частями в слоях, движущихся с разными скоростями. В результате этого молекула испытывает действие момента сил, который заставляет ее вращаться в потоке, что требует дополнительной затраты энергии.

Жидкость, которая подчиняется закону Ньютона, т.е. для которой Рис. 2.5 вязкость не зависит от напряжения сдвига, называется ньютоновской. При увеличении напряжения сдвига в процессе течения раствора полимера макромолекулы могут ориентироваться по потоку, что сопровождается падением вязкости раствора. Поэтому растворы полимеров обнаруживают две области ньютоновского поведения в зависимости от величины напряжения сдвига (рис. 2.5): область наибольшей ( $\eta_{\text{нб.}}$ ) и область наименьшей ( $\eta_{\text{нм.}}$ ) ньютоновской вязкости. Обычно работают в области наибольшей ньютоновской вязкости

при малых напряжениях сдвига, когда макромолекулы находятся в неориентированном состоянии.

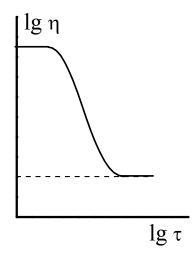


Рис. 2.5. Типичная зависимость вязкости от напряжения сдвига

Измерение вязкости проводят чаще всего в капиллярных вискозиметрах Эта процедура основана на уравнении Пуазейля, которое, в свою очередь, выведено из закона Ньютона:

$$Q = \frac{\pi r^4 \Delta P t}{8 \eta l} , \qquad (2.12)$$

где Q - количество жидкости, протекающей через капилляр за время t; r и l - соответственно, радиус и длина капилляра;  $\Delta P$  - разность давлений на концах капилляра.

Если жидкость течет под действием собственной силы тяжести, то  $\Delta P = \Delta h \rho g$ , где  $\Delta h$  - высота столба жидкости в приборе,  $\rho$  - плотность жидкости, g - ускорение свободного падения. Подставляя выражение для  $\Delta P$  в уравнение (2.12) и решая последнее относительно  $\eta$  , получим:

$$\eta = \frac{\pi r^4 \Delta h g}{8 Q l} \rho t = K \rho t \tag{2.13}$$

где  $K = \frac{\pi \, r^4 \Delta h \, g}{8 \, Q \, l}$  называется постоянной вискозиметра и рассчитывается по времени

течения (  $t_1$  ) в данном вискозиметре жидкости с известной вязкостью ( $\eta_1$  ) и плотностью ( $\rho_1$ ):

$$K = \frac{\eta_1}{\rho_1 t_1}$$

Однако, при исследовании разбавленных растворов полимеров определяют обычно не абсолютную вязкость, а так называемую относительную, т.е. отношение вязкости раствора полимера ( $\eta$ ) к вязкости чистого растворителя ( $\eta_0$ ), которое при условии, что плотности разбавленного раствора ( $\rho$ ) и чистого растворителя ( $\rho_0$ ) практически совпадают, равно:

$$\eta_{\text{OTH.}} = \frac{\eta}{\eta_{a}} = \frac{K\rho t}{K\rho_{a}t_{0}} \approx \frac{t}{t_{0}}$$
(2.14)

Здесь t и  $t_0$  - времена истечения раствора и чистого растворителя соответственно.

Для вязкости разбавленного раствора непроницаемых, сплошных невзаимодействующих сферических частиц справедлива формула Эйнштейна:

$$\frac{\eta}{\eta_o} = 1 + 2.5 \,\, \phi \tag{2.15}$$

где  $\phi$  - объемная доля растворенного вещества; 2,5 - коэффициент, учитывающий гидродинамическое взаимодействие жесткой сферической частицы со средой.

Отношение  $\frac{\eta-\eta_{\circ}}{\eta_{\circ}}$  показывает относительный прирост вязкости из-за введения в

растворитель полимера и называется удельной вязкостью ( $\eta_{yд}$ ), отношение  $\eta_{yд}/C$  -приведенной вязкостью ( $\eta_{пр}$ ) и  $\lim_{C\to 0} \frac{\eta-\eta_{_0}}{\eta_{_0}}$  называется характеристической вязкостью [ $\eta$ ].

Учитывая эти определения, формулу (2.15) можно переписать как:

$$\lim_{C \to 0} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = [\eta] = 2.5 \frac{\varphi}{C} = 2.5 \frac{1}{\rho_2}$$
 (2.16)

Таким образом, уравнение Эйнштейна означает, что характеристическая вязкость раствора сплошных невзаимодействующих частиц определяется плотностью вещества и не зависит от молекулярной массы и размеров частиц. Это происходит вследствие того, что масса таких частиц строго пропорциональна их объему. При этом, [ $\eta$ ] постоянна в широком интервале концентраций, поскольку частицы предполагаются невзаимодействующими. Уравнению Эйнштейна, в первом приближении, подчиняются разбавленные растворы глобулярных белков разных молекулярных масс, плотности которых близки и [ $\eta$ ]  $\cong$  0,04 дл/г независимо от молекулярной массы полимера.

Обычно гибкие линейные макромолекулы в растворе представляют собой рыхлые клубки, в которых 2-5% объема занято самим полимером, а 95-98% растворителем. Тем не менее, такие рыхлые клубки являются непроницаемыми для растворителя при течении раствора, т.е. они перемещаются в потоке, вращаясь вместе с включенным в них растворителем.

Как известно, в  $\Theta$ -растворителе макромолекула принимает конформацию статистического клубка. Допустим для простоты, что макромолекулярный клубок имеет форму шара, радиус которого примем равным  $\overline{R}_{\rm g}$  (среднему радиусу инерции). Тогда объем такого клубка равен

$$\frac{4}{3}$$
  $\pi$   $\left(\overline{R}_{g}^{2}\right)_{\Theta}^{3/2} = \frac{4}{3}$   $\pi \left(\frac{\overline{h}_{\Theta}^{2}}{6}\right)^{3/2}$  поскольку  $\left(\overline{R}_{g}^{2}\right)_{\Theta}^{1/2} = \left(\overline{h}_{\Theta}^{2}\right)^{1/2}$ 

Число макромолекул в единице объема (1 мл) раствора равно  $\frac{CN_A}{M}$ , где C – концентрация, выраженная в г/мл, а  $N_A$  - число Авогадро. Считая эти частицы непроницаемыми для растворителя в потоке, можно применить к ним уравнение Эйнштейна, причем объемная доля вещества в этом случае учитывает не собственный объем макромолекул, а эффективный объем их в растворе вместе с включенным в них растворителем. Тогда уравнение (2.16) принимает вид:

$$[\eta]_{\Theta} = 2.5 \frac{\varphi}{C} = 2.5 \frac{4}{3} \pi \left(\frac{\overline{h}_{\Theta}^{2}}{6}\right)^{3/2} \frac{CN_{A}}{MC} = 2.5 \frac{4}{3} \pi \left(\frac{1}{6}\right)^{3/2} N_{A} \frac{\left(\overline{h}_{\Theta}^{2}\right)^{3/2}}{M}$$

Или

$$[\eta]_{\Theta} = \Phi \frac{\left(\overline{h}_{\Theta}^{2}\right)^{3/2}}{M} \tag{2.17}$$

В условиях, отличных от  $\Theta$ -условий, размеры макромолекулы меняются. Например, как уже отмечалось, в хороших растворителях макромолекула набухает. Принимая, что формула  $\Phi$ лори- $\Phi$ окса справедлива также для раствора полимера в хорошем растворителе, и подставляя значение  $(\overline{h}^2)^{\frac{V}{2}}$  из выражения (2.9) в уравнение (2.17), получим:

$$[\eta] = \Phi \frac{\alpha^3 (\overline{h}_o^2)^{3/2}}{M} \tag{2.18}$$

Сопоставляя (2.17) с (2.18) и считая  $\Phi$  независящей от качества, можно определять коэффициент набухания макромолекулы:

$$\alpha = \left(\frac{[\boldsymbol{\eta}]}{[\boldsymbol{\eta}]_{\Theta}}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{2.19}$$

Большинство полимеров в растворах ведет себя отлично от эйнштейновских частиц и для них наблюдается зависимость характеристической вязкости от молекулярной массы полимера. Эта зависимость обусловлена тем, что либо эффективный объем макромолекулярного клубка в растворе растет быстрее, чем его молекулярная масса, либо тем, что клубок имеет несферическую форму и частично проницаем для потока растворителя.

Выражая  $(\overline{h}_{\Theta}^{2})^{V_{2}}$  через молекулярную массу полимера:

$$\overline{h}_{_{\Theta}}^{2} = Z b^{2} = \frac{M}{M_{_{C}}} b^{2}$$
 (2.20)

где  $M_c$  - молекулярная масса сегмента, и подставляя это значение в уравнение (2.17), получим:

$$[\eta]_{\theta} = \Phi \frac{1}{M} \left( \frac{M}{M_c} b^2 \right)^{\frac{3}{2}} = \Phi \frac{b^3}{M_c^{3/2}} M^{1/2}$$

или

$$[\eta]_{\Theta} = K_{\Theta} M^{1/2} \tag{2.21}$$

Это уравнение связывает характеристическую вязкость с молекулярной массой полимера в  $\Theta$ -условиях.

Для раствора полимера в любом растворителе

$$[\eta] = \Phi \frac{\alpha^3 (\overline{h}_{\Theta}^2)^{\frac{3}{2}}}{M} = \Phi \frac{b^3}{M_c^{3/2}} \alpha^3 M^{1/2} = K \alpha^3 M^{1/2}$$

или

$$[\eta] = K M^a \tag{2.22}$$

Это уравнение называется уравнением Марка-Куна-Хаувинка. Оно справедливо для широкого круга полимерных веществ и является основным уравнением вискозиметрии разбавленных растворов полимеров.

Постоянная  $K=10^{-2}\div 10^{-5}$  зависит от температуры, природы полимера и растворителя. Показатель a связан с конформацией макромолекулы в растворе, и зависит от всех факторов, влияющих на конформацию цепи. Для компактных эйнштейновских частиц, a=0; для гауссовых клубков в  $\Theta$ -условиях a=0.5; для гибких макромолекул в хороших растворителях  $a=0.6\div 0.8$ ; для жестких макромолекул, т.е. протекаемых клубков,  $a=1.0\div 1.5$ ; для палочкообразных частиц  $a=1.7\div 2.0$ . Таким образом, в общем случае постоянная a изменяется в пределах от 0 до 2.

Ясно, что для определения молекулярной массы полимера по формуле (2.22) необходимо предварительное знание констант K и a. Поэтому вискозиметрический метод определения молекулярной массы полимера является лишь относительным. Константы K и a находят, представив в логарифмической форме уравнение Марка-Куна-Хаувинка:

$$\lg \left[ \eta \right] = \lg K + a \lg M \tag{2.23}$$

и определяя экспериментально характеристические вязкости и молекулярные массы для серии узких фракций полимера. Молекулярные массы фракций определяют с помощью какого-либо абсолютного метода (осмометрии, светорассеяния и др.). Из прямолинейной зависимости  $\lg[\eta]$  от  $\lg M$  находят K и a.

Характеристическую вязкость  $[\eta] = \lim_{c \to 0} \frac{\eta_{y\partial}}{c}$  определяют экстраполяцией

зависимости приведенной вязкости  $\frac{\eta_{y\phi}}{c}$  от концентрации на нулевое значение абсциссы. Отрезок отсекаемый на оси ординат дает величину  $[\eta]$  (Рис. 2.6).

Зависимость приведенной вязкости от концентрации раствора полимера описывается уравнением Хаггинса:

$$\eta_{yx}/C = [\eta] + K' [\eta]^2 C,$$
(2.24)

где K' - константа Хаггинса, характеризующая взаимодействие макромолекул в данном растворителе. В хороших растворителях  $K' = 0.2 \div 0.3$ , в плохих K' > 0.5.

Характеристическая вязкость определяет поведение изолированных макромолекул. Она представляет собой меру потерь энергии на трение изолированных макромолекул о растворитель при их вращении и поступательном движении в растворе. Поэтому характеристическая вязкость зависит как от размеров макромолекул в растворе, так и от природы растворителя и температуры раствора. В хорошем растворителе макромолекулярный клубок набухает, и вязкость увеличивается. Температура влияет на вязкость так же, как на качество растворителя: для систем с ВКТР повышение температуры ведет к улучшению качества растворителя, вязкость растет; в системах с НКТР с ростом температуры качество растворителя ухудшается и вязкость раствора полимера падает.

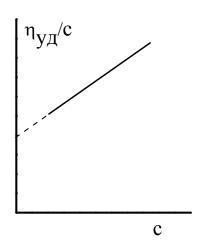


Рис. 2.6. Типичная зависимость приведенной вязкости от концентрации раствора напряжения сдвига

Характеристические вязкости и молекулярные массы для одного и того же полимера, измеренные в двух разных растворителях, для которых константы a уравнения Марка-Куна-Хаувинка различны (например, в хорошем и плохом растворителе), различаются:

$$\overline{M}_{\eta^1} = \left[\sum_i \omega_i M_i^{a_1}\right]^{/a_1}, \quad \overline{M}_{\eta^2} = \left[\sum_i \omega_i M_i^{a_2}\right]^{/a_2},$$

Это обусловлено тем, что в хорошем растворителе макромолекулы находятся в набухшем состоянии и средняя молекулярная масса более чувствительна к высокомолекулярной фракции, тогда как в плохом растворителе макромолекулы имеют более компактную конформацию, и вклады разных молекул мало различаются. Отношение  $\overline{M}_{\eta 1}/\overline{M}_{\eta 2}$  может служить мерой полидисперсности, как и отношение  $\overline{M}_{w}/\overline{M}_{n}$ . Чем больше разница между  $a_1$  и  $a_2$ , тем точнее эта характеристика.

Более точную информацию о молекулярно-массовых характеристиках полимеров дают методы светорассеяния и ультрацентрифугирования.

#### 2.7. Основы и методы фракционирования полимеров

Как было показано выше, критические температуры растворения полимеров зависят от их молекулярных масс. На этом может быть основано разделение полимера на фракции. Однако выше приведенное рассмотрение фазовых равновесий относится только к двухкомпонентным системам, растворы же полидисперсных полимеров являются многокомпонентными системами вследствие наличия в полимере макромолекул разных молекулярных масс. Тем не менее, при фазовом расслоении такой многокомпонентной системы обычно наблюдается образование и сосуществование только двух фаз, что дает основание рассматривать растворы полидисперсных полимеров как квазибинарные системы.

Большинство методов фракционирования основано на зависимости растворимости полимера от его молекулярной массы. Чем больше молекулярная масса, тем хуже растворимость. Влиять на растворимость полимера можно двумя путями: изменением температуры раствора или изменением состава растворителя.

Различают два типа фракционирования: препаративное, при котором фракции выделяют так, что их свойства могут быть изучены, и аналитическое, при котором получают кривую распределения без выделения отдельных фракций.

К препаративным методам относятся методы фракционного осаждения и фракционного растворения. Наиболее часто используемый метод фракционного осаждения состоит в последовательном осаждении из раствора полимера ряда фракций, молекулярные массы которых монотонно убывают. Вызвать осаждение фракций полимера можно различными способами: добавлением осадителя к раствору полимера; испарением растворителя, если полимер был предварительно растворен в смеси растворитель-осадитель; изменением температуры раствора, которое привозит к ухудшению качества растворителя.

Метод фракционного растворения состоит в последовательном экстрагировании полимера серией жидкостей, растворяющая способность которых по отношению к данному полимеру последовательно возрастает. Исходный полимер может быть твердым, в виде коацервата, пленки, на инертном или активном носителе. Получаемые фракции обладают последовательно возрастающей молекулярной массой.

К аналитическим методам фракционирования относятся: ультрацентрифугирование, турбидиметрическое титрование, гельпроникающая хроматография и др. Количественную картину распределения дает метод ультрацентрифугирования, однако он очень сложен и требует дорогостоящего оборудования. Турбидиметрическое титрование - простой и быстрый метод, но он дает лишь качественную характеристику ММР полимера.

Турбидиметрическое титрование состоит в измерении мутности раствора полимера при добавлении к нему осадителя. Если раствор полимера достаточно разбавлен, то частички полимера, выделяющегося при добавлении осадителя, остаются в виде устойчивой суспензии, обусловливающей мутность раствора. По мере добавления осадителя мутность раствора растет до тех пор, пока не выделится весь полимер, после чего мутность остается постоянной. Результаты титрования представляют в виде зависимости оптической плотности раствора, которая пропорциональна мутности, от объемной доли осадителя.

Этот метод основан на двух главных допущениях. Во-первых, принимается, что количество осадителя, необходимое для начала осаждения полимера (критический объем осадителя или порог осаждения) зависит от концентрации полимера в момент осаждения (C) и его молекулярной массы (M) согласно уравнению:

$$\gamma_{KP} = K \lg C + f(M)$$

где  $\gamma_{\rm kp}$  - объемная доля осадителя при пороге осаждения; K - константа; f(M) - некоторая функция молекулярной массы, вид которой определяют из калибровочных титрований узких фракций полимера с известными молекулярными массами.

Во-вторых, полагают, что мутность пропорциональна количеству осажденного полимера и при добавлении небольшого количества осадителя ( $\Delta \gamma$ ) увеличение мутности ( $\Delta \tau$ ) связано только с выделением макромолекул определенной длины Z. Тогда весовая доля молекул со степенью полимеризации Z равна:

$$\omega_{z} = \frac{\Delta \tau}{\frac{\Delta \gamma_{(100-\gamma)}}{1-10}}$$

Это допущение не является строго обоснованным. Оно было бы справедливо, если бы частицы выделяющегося полимера были малы по сравнению с длиной волны падающего света, и их размеры оставались неизменными в течение всего титрования. На самом деле, в процессе титрования набухаемость частиц может изменяться, так как она

зависит от состава смеси растворитель-осадитель. Кроме того, возможны процессы старения, агрегации и коагуляции частиц. Поэтому мутность зависит от условий эксперимента: скорости добавления осадителя, порций, какими добавляют осадитель, скорости перемешивания раствора и др. Равновесие не достигается ни при какой практически применимой скорости титрования. Тем не менее, воспроизводимые результаты можно получить, если добавлять осадитель медленно, непрерывно, строго одинаковым способом, поддерживая и все остальные условия постоянными. В таком варианте метод турбидиметрического титрования широко используется для качественной характеристики полидисперсности полимеров.

Ценной особенностью метода является его быстрота и возможность работать с очень малыми количествами полимера (несколько миллиграмм). Метод оказывается очень полезным при подборе систем растворитель-осадитель для препаративного фракционирования, при оценке изменений, происшедших в полимере под влиянием внешних воздействий (тепла, света, механической силы и др.), при определении пределов растворимости сополимеров, для качественной оценки ММР полимеров при изучении механизма полимеризации и т.д.

Фракционирование по методу гель-проникающей хроматографии (ГПХ) осуществляется по принципу молекулярного сита, т.е. разделение молекул идет только по размерам и не зависит от химической природы компонентов. Это свойство отличает метод ГПХ от всех других методов, основанных на растворимости полимеров, которая зависит как от молекулярной массы, так и от строения молекул. Разделение только по размерам особенно важно для веществ биологического происхождения (белков, ферментов, нуклеиновых кислот и др.). Поэтому, метод ГПХ вначале использовался, главным образом, для природных полимеров.

Фракционирование по методу ГПХ осуществляют следующим образом. В колонку, заполненную частицами геля в растворителе, вносят раствор полидисперсного полимера и элюируют (вымывают) полимер растворителем. Для всех операций используют один и тот же растворитель. Частицы геля представляют собой трехмерную сетку из полимерных цепей с порами разных размеров. Промежутки между частицами гораздо больше размеров пор. Небольшие молекулы полимера свободно диффундируют внутрь частиц геля. Очень большие молекулы вообще не входят внутрь геля: они "исключены" из геля. Молекулы промежуточных размеров "исключены" из меньших по размеру пор. Условия элюирования (размер гранул и скорость потока элюента) выбирают таким образом, чтобы успевало установиться диффузионное равновесие между наружным и внутренним объемом частиц геля.

Разделение основано на различных объемах внутри частиц геля, которые доступны молекулам разных размеров. Первыми элюируются самые крупные молекулы, которые исключены из геля. Их элюирующий объем ( $V_e$ ) равен свободному объему ( $V_o$ ) геля, т.е. объему пространства между частицами геля. Другие молекулы элюируются при объеме жидкости, равном сумме свободного объема и той части внутреннего объема ( $V_i$ ) гранул геля, которая доступна этим молекулам.

Метод ГПХ предоставляет очень широкие возможности исследователю. Он позволяет проводить как аналитическое, так и препаративное фракционирование в диапазоне молекулярных масс от нескольких десятков до нескольких миллионов. С его помощью можно разделять группы молекул, например, белки, ферменты и др., отделять высокомолекулярные соединения от низкомолекулярных примесей, разделять продукты химических реакций полимеров, определять молекулярную массу и ММР полимеров.

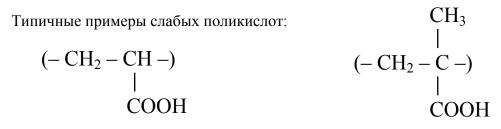
#### Глава 3. ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ

### 3.1. Классификация и применение полиэлектролитов

Полиэлектролиты – это полимеры, макромолекулы которых содержат функциональные группы, способные к электролитической диссоциации.

В зависимости от природы ионогенных групп полиэлектролиты, как и низкомолекулярные электролиты, могут быть сильными и слабыми кислотами, основаниями, солями. Сильной поликислотой является, например,

поливинилсульфоновая кислота.



полиакриловая кислота

полиметакриловая кислота.

К полиоснованиям относятся различные замещенные полиамины. Первичные, вторичные, третичные полиамины в водных растворах ведут себя как слабые полиоснования. Аминосоединения, содержащие четвертичный азот в основной цепи или боковой группе, являются сильными полиоснованиями. Например:

или боковой группе, являются сильными полиоснованиями. Например: 
$$-CH_2-CH_2-N-CH_2-CH_2-NH- \qquad (-CH_2-CH-)\\ | (CH_2)_2 \qquad \qquad H_3C-N^+-CH_3\\ | NH_2 \qquad \qquad CH_3 \qquad OH^-\\ полиэтиленимин разветвленный \qquad гидроксид поли-N- триметилвиниламмония.$$

К сильным полиэлектролитам относятся также соли поликислот и полиоснований. Например:

Полиэлектролиты, в макромолекулах которых содержатся как кислотные, так и основные группы, называются амфотерными или полиамфолитами. Типичный пример – сополимер виниламина и акриловой кислоты:

$$\begin{array}{c|c} -\,(CH_2-CH)_X\,-\!(CH_2-CH)_Y\,-\\ & | & | \\ COOH & NH_2 \end{array}$$

К природным полиамфолитам относятся два наиболее важных класса биологических полимеров: белки и нуклеиновые кислоты. Это обстоятельство в значительной степени определяет большой интерес к изучению полиэлектролитов всех видов, поскольку закономерности, установленные на синтетических полимерах, справедливы и для биополимеров. В то же время и химия высокомолекулярных соединений многое заимствует для своего развития из достижений биологической науки, используя принципы функционирования биологических систем для создания и модификации синтетических полимеров.

Биологическим полимерам, в отличие от их синтетических аналогов, свойственна высокая специфичность всех уровней структурной организации макромолекул. Последовательность мономерных звеньев, включая систему ковалентных связей и конфигурацию асимметрических центров, определяет первичную структуру макромолекулы.

С точки зрения структуры полиэлектролиты могут быть линейными, разветвленными и сетчатыми. Примером сетчатого полиэлектролита может служить катионит на основе полистиролсульфокислоты и дивинилбензола в качестве сшивающего агента:

$$-CH_2-CH-(CH_2-CH)_P-$$

$$-CH_2-CH-SO_3^-H^+$$

Основное применение сшитых полиэлектролитов — в качестве ионообменных материалов: они используются для деминерализации воды, разделения и выделения ионов редких металлов, очистки неионогенных веществ от ионных примесей. Кроме того иониты могут служить полупроницаемыми мембранами медицинского назначения, катализаторами таких реакций как омыление, этерификация и т. д.

Линейные полиэлектролиты широко применяются в различных отраслях техники в качестве флокулянтов и коагулянтов коллоидных дисперсий в воде, например, для осветления отработанных и мутных вод, для стабилизации коллоидов, в частности, эмульсий и пен, для структурирования почв и грунтов, для борьбы с водной и ветровой эрозией почвы. Они находят применение при производстве волокон и бумаги, используются в пищевой, медицинской и фармацевтической промышленности. Полиэлектролиты могут служить носителями ферментов и лекарственных веществ; они используются в качестве искусственных антигенов, которые стимулируют защитную реакцию живого организма на все биологически чуждое (иммунный ответ организма).

Полиэлектролиты своеобразным способом сочетают свойства неионогенных полимеров и низкомолекулярных электролитов. Например, растворы

полиэлектролитов, как и растворы неионогенных полимеров, обладают высокой вязкостью и, как растворы низкомолекулярных электролитов, хорошо проводят электрический ток. Одновременно полиэлектролиты в растворах характеризуются рядом особенностей, отличающих их как от растворов незаряженных полимеров, так и от растворов низкомолекулярных электролитов.

Все специфические свойства полиэлектролитов проявляются лишь в условиях, когда их макромолекулы несут локально нескомпенсированные заряды. И определяются эти свойства взаимодействием заряженных групп полиионов между собой и с окружающими их низкомолекулярными противоионами.

#### 3.2. Термодинамика растворов полиэлектролитов

Многие полиэлектролиты хорошо растворимы в воде благодаря наличию большого числа полярных групп в макромолекулах. Равновесные (термодинамические) свойства, например осмотическое давление, водных растворов полиэлектролитов существенно отличаются от аналогичных свойств незаряженных полимеров и низкомолекулярных веществ.

Рассмотрим бессолевой водный раствор полиэлектролита, состоящий из макроионов, низкомолекулярных противоионов и воды, отделенный полупроницаемой мембраной от чистой воды (рис. 3.1). Противоионы, как и молекулы воды, могут свободно проходить через мембрану. Однако, перенос малых ионов приведет к нарушению электронейтральности растворов, к разделению макро- и противоионов и возникновению на границе между растворами потенциала, который будет препятствовать дальнейшей диффузии ионов. Поэтому противоионы фактически не проходят через мембрану и являются осмотически активными, как и макроионы.



Рис. 3.1. Схема осмотической ячейки

Принимая, что каждый ион (большой и малый) дает вклад в осмотическое давление раствора, т. е. раствор ведет себя как идеальный, можно записать выражение для осмотического давления ( $\pi_{ug}$ ) рассматриваемой системы:

$$\pi_{uo} = RT(n_p + n_i) = RT\left(\frac{n_m}{P} + n_m\alpha\right) = RTn_m\left(\frac{1}{P} + \alpha\right) \approx RTn_m\alpha$$
(3.1)

где  $n_p$  и  $n_m$  - концентрации полиэлектролита соответственно в моль/л и в осново-моль/л; осново-моль — это моль мономерных звеньев. Принимая, что каждое мономерное звено полимера содержит ионогенную группу, можно записать:  $n_m = n_p \ P$ , где P — степень полимеризации полиэлектролита. Поскольку обычно P >> 1, то  $1/P \to 0$ .  $n_i$  — концентрация противоионов, равная  $n_m \ \alpha$ , где  $\alpha$  — степень ионизации полиэлектролита.

Из уравнения (3.1) следует, что осмотическое давление бессолевого водного раствора полиэлектролита определяется, в основном, количеством противоионов, так как их в растворе значительно больше, чем макроионов. Поэтому из данных по

осмотическому давлению такого раствора нельзя определить молекулярную массу полиэлектролита.

Кроме того реальное осмотическое давление ( $\pi$ ) бессолевого водного раствора полиэлектролита значительно меньше идеального, вычисляемого по формуле (3.1). Это обусловлено тем, что часть противоионов прочно связана с макроионами и не дает вклада в осмотическое давление раствора. Отклонение от идеального поведения учитывается введением поправочного коэффициента ( $\Phi$ ):

$$\pi = \Phi \pi_{\text{MJ}} = \Phi RT n_{\text{m}} \alpha$$
,

где  $\Phi = (\pi / \pi_{\text{ид}}) < 1$  называется осмотическим коэффициентом, который характеризует долю свободных, несвязанных противоионов, дающих вклад в осмотическое давление раствора полиэлектролита. Связывание противоионов макроионами является одной из причин отклонения от идеального поведения водного бессолевого раствора полиэлектролита.

Ситуация существенно изменяется в присутствии постороннего низкомолекулярного электролита, катионы и анионы которого могут совместно диффундировать через мембрану, не нарушая тем самым электронейтральность растворов. Условием равновесия такой системы является равенство химических потенциалов по обе стороны мембраны всех компонентов, способных проходить через мембрану. Такими компонентами являются низкомолекулярный электролит и растворитель.

Равенство химических потенциалов низкомолекулярного электролита по обе стороны мембраны сводится фактически к равенству активностей диффундирующего электролита в ячейке с полиэлектролитом ( $a_s$ ) и в ячейке без полиэлектролита ( $a_s$ ):  $a_s = a_s$ . Это равенство получило название **равновесия Доннана**. Так как активность электролита равна произведению активностей составляющих его ионов, то  $a_+ a_- = a_+' a_-'$ , или, переходя к концентрациям, можно записать:

$$n_{+} n_{-} (\gamma_{\pm})^{2} = n'_{+} n'_{-} (\gamma_{\pm})^{2}$$
(3.2)

где  $a_+$ ,  $a_-$  и  $n_+$ ,  $n_-$  – соответственно активности и молярные концентрации малых катионов и анионов;  $\gamma_\pm$  – средний коэффициент активности электролита. Здесь и далее символы без штриха относятся к ячейке, содержащей полиэлектролит, а символы со штрихом – к ячейке без полиэлектролита.

Если  $\bar{Z}$  — средний заряд моля полиэлектролита, то условие электронейтральности растворов по обе стороны мембраны при малых концентрациях водородных и гидроксильных ионов для случая  $\bar{Z}>0$  имеет вид:

$$n_{-} = n_{+} + n_{p}\bar{z}$$
,  $n'_{+} = n'_{-}$  (3.3)

где  $n_p$  — молярная концентрация макроионов. Комбинируя (3.2) и (3.3), получим:

$$\left(n'_{+}\right)^{2} = \left(\gamma_{\pm}/\gamma_{\pm}\right)^{2} n_{+} \left(n_{+} + n_{p}\overline{z}\right),$$
 (3.4)

$$(n'_{-})^{2} = \left( \frac{\gamma_{\pm}}{\gamma'_{+}} \right)^{2} n_{-} (n_{-} - n_{p} \overline{z})$$

Концентрации ионов можно выразить через концентрации компонента, т. е. электролита по обе стороны мембраны ( $n_s$ ,  $n'_s$ ). Учитывая, что  $n_+ = n_s$ ,  $n_- = n_s + n_p \, \overline{z}_H \, n'_+ = n'_- = n'_s$ , вместо (3.4) получим:

$$n_s(n_s + n_p \bar{z})(\gamma_{\pm})^2 = (n'_s)^2 (\gamma_{\pm})^2$$
(3.5)

Теперь равновесие Доннана можно переписать в виде:

$$\frac{n'_s}{n_s} = \frac{n'_+}{n_+} = \frac{n_-}{n'_-} = r_D, \tag{3.6}$$

где  $\mathcal{V}_D$  — отношение Доннана, представляющее собой отношение концентраций соли по обе стороны мембраны, которое равно отношению концентраций коионов (ионов одного знака заряда с макроионами) или обратному отношению концентраций противоионов.

Как влияют исходные концентрации полиэлектролита и соли на отношение Доннана, можно оценить, рассмотрев состояние системы до и после установления равновесия (рис. 3.2). Для простоты примем коэффициенты активности равными единице; символом  $P^{n+}$  обозначим макроионы,  $n_m$  — основомольная концентрация полиэлектролита,  $n_s^{\circ}$  — исходная концентрация низкомолекулярного электролита, первоначально введенного в ячейку без полиэлектролита.

$$P^{n+}$$
  $(n_m)$ 
 $Cl^ (n_s{}^o)$ 
 $Na^+$   $(n_s{}^o)$ 

$$P^{n+}(n_m)$$

$$Cl^{-}(n_s^{o}-x)$$

$$Na^{+}(n_s^{o}-x)$$

$$Na^{+}(x)$$

$$Na^{+}(x)$$

Начальное состояние

Конечное состояние

Рис. 3.2. Схема, иллюстрирующая эффект Доннана

Из-за разницы в концентрациях ионов натрия, они диффундируют в ячейку с полиэлектролитом, а чтобы при этом сохранить электронейтральность раствора, они диффундируют вместе с ионами хлора. Процесс продолжается до установления равновесия. Положим, что при равновесии молярная концентрация ионов натрия, перешедших в ячейку с полиэлектролитом, составляет x. Тогда согласно (3.2):

$$(n_m + x)x = (n_s^o - x)^2$$
, откуда  $x = \frac{(n_s^o)^2}{n_m + 2n_s^o}$ .

Подставляя это значение x в равенство (3.6), получим:

$$r_D = \frac{n'_s}{n_s} = \frac{n_s^{\circ} - x}{x} = 1 + \frac{n_m}{n_s^{\circ}}$$
 (3.7)

Из уравнений (3.4), (3.5) и (3.7) можно сделать несколько важных выводов:

- 1)  $n's \rangle ns$ , т. е. низкомолекулярный электролит вытесняется из ячейки, содержащей полиэлектролит. Следовательно, присутствие макроионов приводит к неравномерному распределению диффундирующего низкомолекулярного электролита по разные стороны мембраны. Это явление получило название эффекта Доннана. Неравномерное распределение электролита обусловлено необходимостью соблюдения электронейтральности растворов и наблюдается даже при отсутствии взаимодействия малых и макроионов, т. е. при допущении  $\gamma_{\pm} = \gamma'_{\pm} = 1$ . Учет связывания противоионов макроионами  $\gamma_{\pm} = \gamma'_{\pm} = 1$  учет электролита по разные стороны мембраны.
- 2)  $n'_{+} \rangle n_{+}$  и  $n'_{-} \langle n_{-}$ , т. е. концентрация коионов больше в ячейке без макроионов, а концентрация противоионов больше в ячейке, где находятся макроионы. Неравномерное распределение одноименно заряженных малых ионов относительно мембраны приводит к возникновению разности электрических потенциалов, которая связана с активностями иона в растворе полимера ( $a'_{i}$ ) и в растворе без полимера ( $a'_{i}$ ) согласно формуле:

$$E_M = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a'_i}{a_i},$$

где z — заряд иона, F — число Фарадея. Величина  $E_M$  называется **мембранным потенциалом**.

Измеряя мембранные потенциалы экспериментально, можно рассчитать коэффициенты активности отдельных ионов в растворах полиэлектролитов. Таким образом, было установлено, что присутствие макроионов в растворе приводит к снижению коэффициента активности противоионов, но практически не влияет на коэффициент активности коионов.

3) Разница в концентрациях ионов (или электролита) тем больше, чем больше заряд концентрация электролита. макроиона чем меньше избытке  $(n_s >> n_p \overline{z})$ электролита низкомолекулярного отсутствие  $(n_p \overline{z} = 0)$ имеет место практически полиэлектролита распределение малых ионов (или электролита) по разные стороны мембраны. Так, если концентрация полиэлектролита  $n_m = 0.1$  осново-моль/л, то при увеличении начальной концентрации электролита n<sub>s</sub>° от 0.01 до 1.0 моль/л отношение Доннана  $\mathcal{V}_D$ , согласно (3.7), уменьшается от 11.0 до 1.1.

Эффект Доннана наблюдается и в отсутствие полупроницаемой мембраны, если в процессе эксперимента происходит отделение раствора, содержащего макроионы, от раствора без макроионов, например, при седиментации, диффузии, электрофорезе и др. Доннановское распределение ионов необходимо учитывать при интерпретации результатов таких экспериментов, или, чтобы исключить эффект Доннана, эксперимент проводят в присутствии избытка низкомолекулярного электролита.

Основные законы распределения малых ионов по разные стороны мембраны применимы и к более сложным мембранам, встречающимся в биологических системах. Мембранные потенциалы являются одной из причин возникновения биоэлектрических потенциалов, играющих важную роль в физиологических процессах в организме. Живая клетка, в которой содержатся различные малые и макроионы, окружена мембраной, играющей роль посредника между внутриклеточным содержимым и

внешней средой. Однако в живой природе в распределении ионов относительно мембраны нередко проявляются специфические свойства биологических мембран, нарушающие рассмотренные выше простые закономерности.

Из условия равенства химических потенциалов растворителя по обе стороны мембраны вытекает выражение для осмотического давления водного раствора полиэлектролита в присутствии низкомолекулярного электролита. Осмотическое давление раствора полиэлектролита определяется суммарным эффектом всех частиц, присутствующих в растворе, которые не могут проходить через мембрану:

$$\pi = RT igl[ n_p + n_p \overline{z} + 2 igl( n_s - n'_s igr) igr],$$
 где  $n_p$  — молярная концентрация макроионов;  $n_p \overline{z}$  — концентрация собственных противоионов полиэлектролита;  $2 igl( n_s - n'_s igr)$  — разность концентраций низкомолекулярного электролита по обе стороны мембраны, которую можно вычислить из уравнения (3.5), принимая коэффициенты активности равными единице и  $n'_s > n_p \overline{z}$ .

Тогда для осмотического давления раствора полиэлектролита получим выражение:

$$\pi = RT \left[ n_p + \frac{n_p^2 \overline{z}^2}{4n'_s} + \dots \right]$$

Так как  $n_p = c_2 / M_2$ , где  $c_2$ ,  $M_2$  – соответственно весовая концентрация и молекулярная масса макроиона, то для приведенного осмотического давления раствора полиэлектролита в присутствии постороннего низкомолекулярного электролита имеем:

$$\frac{\pi}{c_2} = RT \left( \frac{1}{M_2} + \frac{\bar{z}^2}{4n'sM_2^2} c_2 + \dots \right) = RT \left( A_1 + A_2 c_2 + \dots \right), \tag{3.8}$$

$$r_{\text{TME}} A_1 = \frac{1}{M_2} _{\text{M}} A_2 = \frac{\bar{z}^2}{4n'sM_2^2} .$$

Следовательно, измеряя осмотическое давление водного раствора полиэлектролита в присутствии низкомолекулярного электролита, можно определить молекулярную массу полиэлектролита.

Уравнение (3.8) получено при условии, что раствор полиэлектролита ведет себя как идеальный с учетом лишь вклада, обусловленного неравномерным распределением подвижных ионов. Из этого уравнения видно, что эффект Доннана приводит к отклонению от идеального поведения и второй вириальный коэффициент (А2), учитывающий это отклонение, зависит от плотности заряда на макроионе (  $\overline{z}$  /  $M_2$  ) и от ионной силы раствора ( $n'_s$ ). А $_2$  можно выразить также через степень диссоциации (α) полиэлектролита и осмотический коэффициент (Ф). Поскольку средний эффективный заряд моля полиэлектролита ( $\bar{Z}$ ) определяется долей свободных, (Ф) от несвязанных с противоионами заряженных групп общего диссоциированных групп  $(\alpha P)$ моле полиэлектролита,  $\overline{z} = \Phi \alpha P = \Phi \alpha M_{_2} / M_{_O}$  , где  $M_{_O}$  – молекулярная масса звена полиэлектролита, содержащего одну ионогенную группу. Тогда:

$$A_2 = \frac{\alpha^2 \Phi^2}{4n'_s M_O^2}$$

Чем больше степень диссоциации полиэлектролита и чем меньше ионная сила раствора, тем сильнее отклонение от идеального поведения водного солевого раствора полиэлектролита.

Таким образом, помимо всех особенностей термодинамического поведения растворов незаряженных полимеров, обусловленных полимерной природой этих соединений и отличающих их от растворов низкомолекулярных веществ, при рассмотрении свойств растворов полиэлектролитов необходимо еще дополнительно учитывать специфические эффекты, связанные с наличием большого числа заряженных групп в макромолекулах.

## 3.3. Ионизационное равновесие в водных растворах полиэлектролитов

В растворе низкомолекулярного электролита, например, слабой кислоты, равновесие реакции электролитической диссоциации:

$$HA \stackrel{\longrightarrow}{\longleftarrow} H^+ + A^-$$

описывается термодинамической константой диссоциации (К):

$$K = \frac{a_{H^+} * a_{A^-}}{a_{H^-}}$$
 или  $pK = pH - \lg \frac{\alpha}{1 - \alpha}$ ,

где  $a_{H^+}, a_{A^-}, a_{HA}$  — активности соответствующих частиц,

α – степень диссоциации (ионизации).

Практически обычно определяют эффективную константу диссоциации (К') при

конечном значении ионной силы: 
$$pK'=pK+\lg \left(\frac{\gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}}\right)$$
, где  $\gamma_{A^-}$  и  $\gamma_{HA}$  –

коэффициенты активности соответствующих частиц. Коэффициенты активности заряженных частиц зависят от ионной силы раствора. Поэтому истинную константу диссоциации получают из эффективных значений экстраполяцией их к нулевой ионной

влиянием ионной силы можно пренебречь и с хорошим приближением принять, что K' = K. Тогда эффективная константа диссоциации низкомолекулярного электролита является характеристической величиной, не зависит от концентрации и степени диссоциации электролита и связана с изменением стандартной энергии Гиббса при ионизации молекул ( $\Delta G^{O}_{HOH}$ ) уравнением:

$$pK = 0.434 \, \Delta G_{uoh}^O / RT$$

Теперь рассмотрим ионизационное равновесие в растворе полиэлектролита, например, слабой поликислоты, содержащей Р ионогенных групп в макромолекуле. Если в каждом мономерном звене присутствует одна ионогенная группа, то Р совпадает со степенью полимеризации. Степень диссоциации такого полиэлектролита определяется, вообще говоря, Р различными константами диссоциации. В растворе содержатся молекулы со всеми возможными степенями ионизации от нейтральных до полностью ионизованных. Но с увеличением числа ионизованных групп в

макромолекуле распределение их сужается и можно допустить, что каждая молекула обладает некоторым средним зарядом и средней степенью ионизации:  $\alpha = \bar{z} / P$ . Рассмотрим следующее равновесие:

макромолекула с зарядом z-

макромолекула с зарядом (z+1)-

Скорость прямой реакции пропорциональна концентрации макромолекул A и количеству карбоксильных групп в макромолекуле  $(1 - \alpha)$  P, а скорость обратной – концентрации ионов водорода, концентрации макромолекул B и количеству карбоксилатных групп в макромолекуле  $\alpha P$ . Таким образом, для константы равновесия имеем:

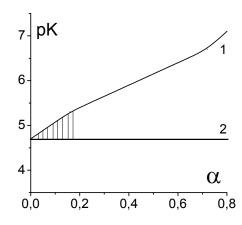
$$K = \frac{\left[H^{+}\right]\left[B^{-}\right]\alpha P}{\left[A\right]\left(1-\alpha\right)P}$$

Если  $\overline{Z}$  — велико (при  $\alpha \neq 0$  и достаточно больших P), то макромолекулы A и Б практически неразличимы, и для ионизационного равновесия в растворах полиэлектролитов получим выражение, по форме аналогичное таковому для низкомолекулярных электролитов:

$$pK = pH - \lg \frac{\alpha}{1 - \alpha} \tag{3.9}$$

Удаление первого протона от нейтральной макромолекулы описывается константой диссоциации (Ко) ионогенной группы, входящей в состав мономерного звена. Такой ионизации соответствует изменение стандартной энергии Гиббса  $(\Delta G^{O}_{HOH}).$ Для ионизации каждой последующей группы макромолекулы полиэлектролита необходимо совершить дополнительную работу против электростатического поля, создаваемого уже диссоциированными группами. Величина этой дополнительной работы зависит от степени ионизации макромолекулы. Поэтому полиэлектролит всегда является более слабым электролитом по сравнению с его низкомолекулярным аналогом. А константа диссоциации полиэлектролита в отличие от низкомолекулярного электролита зависит от степени ионизации его молекул (рис. 3.3). Эту зависимость можно учесть, представляя рК полиэлектролита как сумму двух слагаемых:

$$pK = pKo + \Delta pK(\alpha) = (0.434 / RT) \left( \Delta G_{uoh}^O + \Delta G_{ga}^O \right)$$
(3.10)



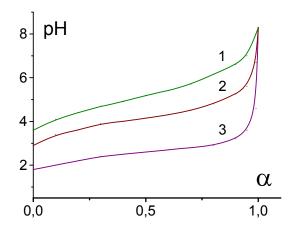


Рис. 3.3. Зависимость величины рК от степени ионизации для слабой поликислоты (1) и ее низкомолекулярного аналога (2).

Рис. 3.4. Кривые потенциометрического титрования слабой полимерной (1), слабой низкомолекулярной (2) и сильной низкомолекулярной (3) кислот.

$$\Delta G_{_{\mathfrak{I},n}}^{O}(\alpha) = 2.3RT \sum_{\alpha=0}^{\alpha} \left( pK - pK_{O} \right) \Delta \alpha \cong 2.3RT \int_{0}^{\alpha} \left( pK - pK_{O} \right) d\alpha \quad (3.11)$$

Экспериментально  $\Delta G^{O}_{\mathfrak{I} J}(\alpha)$  находят по площади, ограниченной кривой титрования полиэлектролита в координатах рК —  $\alpha$ , перпендикуляром, восстановленным из  $\alpha$ , и горизонтальной прямой, проходящей через рК $_{O}$  (см. рис. 3.3, заштрихованная область).

Полиметакриловая кислота, обладающая вторичной структурой в водном растворе, проявляет более слабые кислотные свойства, чем полиакриловая, для которой вторичная структура не характерна. Изменение степени полимеризации (при достаточно больших P) не влияет на величину  $\Delta pK(\alpha)$ , так как электростатическое взаимодействие в достаточно длинной цепи определяется не суммарным зарядом макромолекул, а его линейной плотностью на полиионе.

Взаимное влияние функциональных групп в молекулах полиэлектролитов приводит к "размыванию" кривой титрования по оси рН и к слабо выраженному скачку рН в точке эквивалентности по сравнению с аналогичной кривой для низкомолекулярного аналога (рис. 3.4).

Ионизация полиэлектролита обычно сопровождается изменением конформации его молекул. Поэтому изменение энергии Гиббса при ионизации полиэлектролита включает не только электростатическую составляющую, но и энергию конформационного перехода. Если конформационный переход происходит в достаточно узком интервале значений  $\alpha$ , т. е. носит кооперативный характер, то эти две составляющие удается разделить и из кривых потенциометрического титрования определить термодинамические параметры соответствующего конформационного перехода.

Полимеры являются линейными кооперативными системами, поскольку все звенья полимерной цепи взаимосвязаны и состояние каждого звена зависит от состояния других звеньев. Локально-упорядоченное пространственное расположение звеньев основной цепи составляет так называемую вторичную структуру (конформацию) макромолекулы. Если первичную структуру определяют ковалентные связи, то за вторичную ответственны более слабые молекулярные силы между атомами. Биополимерам с их регулярной и специфической первичной структурой свойственна высоко упорядоченная и специфическая вторичная структура.

полипептидов характерна так Для белков И называемая а-спираль, стабилизированная системой направленных вдоль оси спирали внутримолекулярных водородных связей между группами NH и C=O. Водородные связи образуются между довольно близкими по цепи звеньями (между каждым и четвертым от него), потери в энтропии от фиксации таких участков невелики и это оказывается термодинамически выгодным. При этом каждая пептидная группа образует две водородные связи, обеспечивая тем самым максимальную компактность спирали. При деформировании макромолекул в конформации α-спирали цепи могут выпрямляться, принимая конформацию плоского зигзага. Параллельная упаковка таких выпрямленных полипептидных цепей за счет межмолекулярных водородных связей приводит к возникновению так называемой **β-структуры**. При набухании β-структура может переходить в α-спираль.

Молекулы нуклеиновых кислот в нативном состоянии имеют конформацию правильных двойных спиралей с максимально возможным числом водородных связей между комплементарными основаниями, принадлежащими как одной и той же (в РНК), так и разным (в ДНК) молекулам. Спаренные основания располагаются в плоскостях, параллельных друг другу и перпендикулярных оси спирали. Ван-дер-Ваальсово (дисперсионное) взаимодействие параллельно уложенных оснований, образующих "стопку" внутри спирали, дает существенный вклад в стабилизацию спиральной структуры. Конформация двойной спирали является результатом баланса различных молекулярных сил: 1) водородных связей между парами оснований, 2) электростатического взаимодействия заряженных фосфатных групп основной цепи, 3) межплоскостных взаимодействий оснований.

Вторичной структурой обладают и некоторые синтетические полиэлектролиты, например, полиметакриловая кислота (ПМАК) в водном растворе. Образованию

структуры в ПМАК способствуют водородные связи между недиссоциированными карбоксильными группами. Однако последние содержатся и в полиакриловой кислоте, которая вторичной структурой не обладает. Это свидетельствует о том, что основной вклад в стабилизацию вторичной структуры ПМАК дают так называемые гидрофобные взаимодействия боковых метильных групп ПМАК. неполярных групп с водой энтропийно невыгодны, так как они вызывают вокруг себя структурирование молекул воды, образование "льдоподобной" структуры. Неполярные группы в водных растворах предпочитают контактировать друг с другом, что приводит к сворачиванию полимерной цепи в компактный клубок. Внутри клубка находятся гидрофобные (метильные) группы, а в наружном слое клубка располагаются гидрофильные (карбоксильные) группы. При ассоциации неполярных групп "льдоподобная" структура воды разрушается, что сопровождается поглощением тепла  $(\Delta H > 0)$  и увеличением энтропии системы ( $\Delta S > 0$ ). Поэтому повышение температуры приводит к усилению гидрофобных взаимодействий, а в случае ПМАК - к стабилизации вторичной структуры. Переход к менее полярному растворителю (например, к метанолу в случае ПМАК) нарушает гидрофобные взаимодействия. Аналогично ПМАК формируется глобулярная структура белков, где ядро глобулы образуют гидрофобные аминокислотные остатки.

Разрушение вторичных структур в полимерах всегда носит кооперативный характер. Смысл кооперативности перехода состоит в том, что освобождение одного звена требует энергии, но не дает еще выигрыша энтропии. Необходимо одновременно освободить несколько соседних звеньев, чтобы реализовать дополнительные вращательные степени свободы и получить выигрыш энергии Гиббса. Признаком кооперативности процесса является протекание его в узком интервале изменения условий, например, рН, ионной силы, температуры, концентрации раствора, молекулярной массы, степени диссоциации макромолекул, состава растворителя и др. При титровании щелочью водных растворов поликислот, например, полиметакриловой или полиглутаминовой, происходит разрушение вторичной структуры макромолекул взаимного отталкивания одноименно заряженных Кооперативный конформационный переход проявляется в аномальном ходе кривых титрования по сравнению с аналогичными кривыми для полиэлектролитов (например, полиакриловой кислоты), макромолекулы которых не обладают вторичной структурой кривой титрования в водном растворе. На структурированной поликислоты, представленной в координатах рК – α (рис. 3.5), можно выделить три участка:

- 1) начальный участок резкого увеличения рК, который отвечает ионизации структурированной формы поликислоты;
- 2) участок, соответствующий конформационному переходу; ход зависимости pK от α в этой области определяется тем, что возрастание pK с ростом заряда на цепи компенсируется разворачиванием цепи и уменьшением линейной плотности заряда;
- 3) пологий участок подъема кривой, который отвечает ионизации макромолекул в неструктурированной форме.

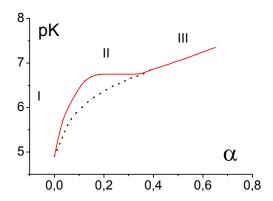


Рис. 3.5. Зависимость величины рК от степени ионизации для поликислоты, обладающей вторичной структурой в водном растворе.

Полное изменение энергии Гиббса, приходящееся на моль звеньев макромолекул, при ионизации полиэлектролита складывается из трех составляющих – ионизационной, электростатической и конформационной:

$$\Delta G^{O}_{\Pi O \Pi H} = \Delta G^{O}_{H O H} + \Delta G^{O}_{\ni \Pi} + \Delta G^{O}_{K O H \Phi}$$

и может быть определено согласно (11) по площади  $(s_1)$ , ограниченной кривой титрования при изменении степени ионизации от 0 до 1:

$$\Delta G^{O}_{nonH} = 2.3RT \int_{0}^{1} (pK - pK_0) d\alpha = 2.3RTs_1.$$

Если конформационный переход происходит в узком интервале изменения  $\alpha$ , то третий участок кривой титрования, отвечающий ионизации неструктурированной формы поликислоты, можно экстраполировать на область малых  $\alpha$  и по площади (s2) под экстраполированной кривой определить изменение энергии Гиббса при ионизации гипотетической цепи, находящейся при всех  $\alpha$  в неструктурированной форме ( $\Delta G^O_{HECTPYK}$ ). Эта величина включает лишь ( $\Delta G^O_{HOH} + \Delta G^O_{ЭЛ}$ ). По разности площадей находят изменение энергии Гиббса при конформационном переходе в незаряженной макромолекуле поликислоты:

$$\Delta G^{O}_{KOH\Phi} = \Delta G^{O}_{\PiOJH} - \Delta G^{O}_{HECTPYK} = 2.3RT(s_1 - s_2)$$
(3.12)

Выполнив потенциометрическое титрование при разных температурах и рассчитав  $\Delta G^{O}_{KOH\Phi}$  для разных температур, можно найти изменения энтальпии и энтропии при конформационном переходе, которые позволяют судить о природе сил, стабилизирующих вторичную структуру полиэлектролита. Так, конформационный переход в полиглутаминовой кислоте требует подвода энергии ( $\Delta H^{O}_{KOH\Phi} > 0$ ) для разрыва водородных связей, стабилизирующих  $\alpha$ -спиральную конформацию макромолекул, и характеризуется увеличением энтропии системы ( $\Delta S^{O}_{KOH\Phi} > 0$ ). Тогда как разрушение компактной вторичной структуры ПМАК сопровождается уменьшением энтропии системы ( $\Delta S^{O}_{KOH\Phi} < 0$ ), что свидетельствует о существенной роли гидрофобных взаимодействий в стабилизации вторичной структуры этой поликислоты.

Таким образом, ионизационное равновесие в водных растворах полиэлектролитов обнаруживает ряд особенностей в поведении этих систем по сравнению с низкомолекулярными электролитами, одновременно выявляя отличия, связанные с конформационным состоянием полиэлектролитов.

### 3.4. Гидродинамические свойства линейных полиэлектролитов

Все разнообразие свойств полимеров обусловлено способностью цепных макромолекул к конформационным превращениям. Основные представления о конформациях макромолекул в растворах получают обычно из анализа гидродинамических, в частности, вязкостных, свойств полимеров. Измерение вязкости раствора линейного полимера дает возможность оценить многие молекулярные характеристики полимера — такие, как молекулярная масса, полидисперсность, размеры, форма макромолекул и др.

Известно, что для незаряженных полимеров приведенная вязкость линейно убывает с уменьшением концентрации раствора (рис. 3.6, кривая 2), стремясь к своему пределу — характеристической вязкости. Растворы ионизованных макромолекул обнаруживают аномальную зависимость приведенной вязкости от концентрации раствора: их приведенная вязкость нелинейно растет с уменьшением концентрации полиэлектролита (рис. 3.6, кривая 1), что делает невозможным определение характеристической вязкости раствора полиэлектролита.

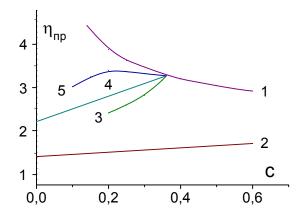


Рис. 3.6. Зависимость приведенной вязкости от концентрации для бессолевого (1) и солевых (2-5) водных растворов полиэлектролита.

Возрастание приведенной вязкости водного раствора полиэлектролита при разбавлении вызвано так называемым полиэлектролитным набуханием, т. е. увеличением объема и соответственно линейных размеров макромолекулярных клубков из-за усиления электростатического отталкивания одноименно заряженных звеньев цепи. При разбавлении раствора полиэлектролита водой противоионы, образующие вокруг макромолекулярного клубка диффузный слой, распределяются на больший объем. При этом часть противоионов выходит из клубка и уменьшается экранирование фиксированных зарядов полииона, что вызывает усиление их взаимного отталкивания и набухание полиэлектролитного клубка. Этот эффект значительно превосходит так называемый "электровязкий эффект", обусловленный отставанием ионной атмосферы от движущейся в жидкости заряженной частицы. Заметим, что удельная вязкость раствора полиэлектролита при разбавлении падает. Возрастает именно приведенная вязкость, которая, как и характеристическая, пропорциональна эффективному объему, занимаемому полиионом в растворе.

Полиэлектролитное набухание устраняется либо в присутствии избытка нейтрального низкомолекулярного электролита (рис. 3.6, зависимость 2), либо при поддержании постоянной ионной силы в растворе в ходе разбавления (рис. 3.6, зависимость 4). Тогда концентрация компенсирующих противоионов в молекулярных клубках не изменяется при разбавлении и полиэлектролит ведет себя в растворе как незаряженный полимер: приведенная вязкость линейно падает с уменьшением

концентрации полимера. Аналогичное поведение обнаруживает полиэлектролит в растворителях с относительно низкой диэлектрической постоянной, в которых электролитическая диссоциация практически полностью подавлена (например, полиметакриловая кислота в метаноле или полиакриловая кислота в диоксане). Такими приемами устранения полиэлектролитного набухания пользуются при определении молекулярной массы полиэлектролита вискозиметрическим методом.

Наибольший интерес представляет метод **изоионного разбавления**. Для поддержания постоянной ионной силы раствора необходимо компенсировать ее уменьшение при разбавлении раствора полиэлектролита введением в раствор определенного количества низкомолекулярного электролита. Суммарная эффективная ионная сила раствора (I) определяется вкладами низкомолекулярного электролита ( $I_{\text{HM}}$ ) и полиэлектролита ( $I_{\text{П}}$ ):  $I = I_{\text{HM}} + I_{\text{П}}$ . Сложность поддержания постоянной ионной силы заключается в учете вклада полиэлектролита. Если каждое мономерное звено полиэлектролита несет одну ионогенную группу, то:

 $I_{\Pi \ni} = n_m \alpha \varphi$ ,

где  $n_{\rm m}$  – концентрация полиэлектролита (осново-моль/л),

α - степень диссоциации полиэлектролита,

доля собственных противоионов, несвязанных внутри клубка.

Обычно  $\phi$  < 1, поскольку часть противоионов всегда прочно удерживается полиионами.

Водный бессолевой раствор полиэлектролита концентрации n<sub>m</sub> разбавляют раствором нейтральной низкомолекулярной соли постоянной концентрации n<sub>s</sub>. Если при этом ионная сила раствора соли, взятого для разбавления, больше ионной силы исходного раствора полиэлектролита, то зависимость приведенной вязкости от концентрации выражается вогнутой кривой (рис. 3.6, кривая 3). Если же ионная сила раствора соли меньше ионной силы исходного раствора полиэлектролита, наблюдается выпуклая кривая разбавления (рис. 3.6, кривая 5). Максимум на этой кривой соответствует равенству вкладов в ионную силу раствора низкомолекулярной соли и полиэлектролита, поскольку в ходе разбавления вклад полиэлектролита убывает, а вклад соли растет.

На практике выполняют разбавления водного раствора полиэлектролита растворами соли разных концентраций до тех пор, пока не получат прямолинейную зависимость. Это означает, что ионная сила раствора в ходе разбавления остается постоянной, а подобранная концентрация низкомолекулярного электролита в точности равняется ионной силе исходного раствора полиэлектролита, т. е.

$$n_s = n_m * \alpha * \varphi \tag{3.13}$$

Пользуясь уравнением (3.13), можно определить долю свободных противоионов в растворе и долю противоионов  $(1-\phi)$ , связанных полиионами.

Ассоциация противоположно заряженных ионов имеет место и в растворах низкомолекулярных электролитов, на что указывает, в частности, образование ионных пар, особенно в неводных растворителях. В случае полиэлектролитов из-за высокого электростатического потенциала полиионов связывание низкомолекулярных противоионов с макроионами настолько сильно, что, например, в растворе полиакрилата натрия до 60% компенсирующих катионов натрия движутся в электрическом поле к аноду вместе с полианионами. Даже значительное повышение напряженности электрического поля не приводит к отрыву основной массы противоионов от полиионов. Степень связывания низкомолекулярных ионов зависит от химической природы ионов и заряда, но практически не зависит от молекулярной полимера. Связывание ионов может быть обусловлено электростатическим притяжением противоположно заряженных ионов, так и более специфическими взаимодействиями, приводящими к образованию ионных пар или комплексов.

Полиэлектролитное набухание проявляется также в зависимости вязкости раствора слабого полиэлектролита от рН (или степени ионизации). Например, при добавлении щелочи к слабой поликислоте образуется полисоль, которая хорошо диссоциирована в водном растворе. Поэтому по мере нейтрализации растет число одноименных зарядов в цепи и силы электростатического отталкивания между ними приводят к набуханию полиэлектролитных клубков. Изменение конформации сопровождается увеличением вязкости раствора в десятки и сотни раз (рис. 7). Максимальное разворачивание наблюдается не в точке полной нейтрализации, а при  $\alpha = 0.5 - 0.8$ . При более высоких значениях  $\alpha$  вязкость уменьшается, что объясняется повышением ионной силы раствора и экранированием зарядов на цепи. Повышение ионной силы раствора приводит к подавлению полиэлектролитного набухания. Поэтому максимум на кривых зависимости приведенной вязкости от рН снижается при концентрации полиэлектролита или при введении низкомолекулярных солей (рис. 3.7, кривые 1, 2). Начальный пологий участок зависимости приведенной вязкости от рН для раствора полиметакриловой кислоты (рис. 3.7, кривая 3) соответствует начальному участку кривой титрования этой поликислоты (рис. 3.5) и обусловлен сохранением в этой области рН исходной компактной вторичной структуры макромолекул.

Для водных растворов сильных полиэлектролитов такая, проходящая через максимум, зависимость вязкости от рН раствора не характерна, так как молекулы максимально заряжены и имеют развернутую форму уже в исходном водном растворе.

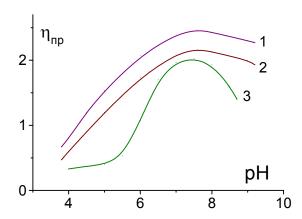


Рис. 3.7. Зависимости приведенной вязкости от pH водных растворов полиакриловой кислоты (1, 2) разных концентраций:  $c_1 < c_2$  и полиметакриловой кислоты (3).

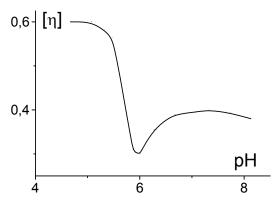


Рис. 3.8. Зависимость характеристической вязкости от рН раствора поли-глутаминовой кислоты в воде

Иного характера зависимость вязкости от рН наблюдается для водного раствора ионизующегося полипептида, например, полиглутаминовой кислоты (рис. 3.8). При низких значениях рН макромолекулы полиглутаминовой кислоты практически не диссоциированы и имеют палочкообразную конформацию α-спирали, что обуславливает высокую вязкость раствора. Заряжение молекул поликислоты вызывает разрушение α-спиральной конформации, переход ее в конформацию статистического клубка и сопровождается падением вязкости раствора. Дальнейшее изменение вязкости с увеличением рН раствора связано с полиэлектролитным набуханием уже клубкообразных макромолекул.

Конформационный переход спираль – клубок, выражающийся в резком падении вязкости раствора, сопровождает процесс денатурации нуклеиновых кислот. При нагревании, подкислении, сильном подщелачивании, а также при действии веществ, разрушающих водородные связи, таких, как формалин, мочевина и др., спиральные комплексы ДНК распадаются на отдельные цепи, имеющие конформацию беспорядочного клубка.

Конформационный переход спираль — клубок происходит в настолько узком интервале изменения условий, что напоминает плавление. Однако этот переход не является фазовым, так как в одномерной системе, какой является полимер в конформации спирали, невозможно расслоение на фазы. Кроме того, при очень больших размерах спиральная макромолекула не остается прямолинейной, как одномерный кристалл, а сворачивается в клубок.

Об изменении конформации макромолекул в растворе можно судить также по величине параметра a уравнения Марка–Куна–Хаувинка:

$$[\eta] = K * M^a,$$

где [η] - характеристическая вязкость раствора полимера,

М – молекулярная масса полимера,

Ки  $\mathcal{A}$  – постоянные.

Известно, что  $\mathcal{A}$  изменяется от нуля для глобул до 1.8-2.0 для палочкообразных частиц. Так, для многих глобулярных белков характеристическая вязкость имеет постоянное значение ( $\sim$ 0.04 дл/г) и не зависит от молекулярной массы полимера, т. е.  $\mathcal{A}=0$ . В растворе сильного полиэлектролита при достаточно высокой ионной силе раствора (например, для полифосфата натрия в 0.4 М водном растворе бромида натрия)  $\mathcal{A}=0.5$ , т. е. цепь имеет конформацию статистического клубка; с уменьшением ионной силы такого раствора параметр  $\mathcal{A}$  увеличивается. Для полиэлектролитов в заряженной форме в бессолевом водном растворе, а также для полипептидов в незаряженном состоянии в конформации  $\alpha$ -спирали  $\mathcal{A}=1.8-2.0$ .

По величине параметра  $\mathcal{A}$  можно судить о конформации в растворе очень протяженных жестких частиц, какими являются, например, макромолекулы ДНК. Молекулярная масса двухцепочечной ДНК лежит в пределах  $10^5-10^8$ . Для ДНК с молекулярными массами ниже  $10^6$  величина параметра  $\mathcal{A}$  близка к 1.8, т. е. макромолекулы имеют конформацию жесткого стержня. А при очень высоких молекулярных массах (больше  $10^6$ ) параметр  $\mathcal{A}$  равен 0.7. Это говорит о том, что жесткие протяженные макромолекулы ведут себя в растворе не как стальные иглы, а как стальная проволока, т. е. в процессе теплового движения сворачиваются в рыхлые клубки.

Более того, жесткие молекулы ДНК в определенных условиях могут принимать компактную глобулярную конформацию. При ухудшении качества растворителя, что достигается введением в водно—солевой раствор ДНК гибкоцепного сильно набухающего полимера (например, полиэтиленгликоля), происходит расслоение гомогенного раствора. Однако, вместо макроскопической границы между фазами наблюдается компактизация каждой отдельной молекулы ДНК. Происходит

конформационный кооперативный переход клубок – глобула, имеющий характер фазового. Напомним, что клубок отличается от глобулы тем, что объемная доля растворителя в полимерном клубке близка к единице, а в глобуле существенно меньше. Так как у жесткой двойной спирали нет мест легкого переламывания, глобулы ДНК имеют форму так называемых торов-глобул, в центре которых находится дырка. Предполагается существование подобных структур и в природе, поскольку объемный рыхлый клубок ДНК не может поместиться в клетке, а роль веществ, способствующих компактизации ДНК в клетке, могут играть белки.

Способность полиэлектролитов к конформационным изменениям позволила модель механохимической машины, так называемый "рН-мускул", работающий по принципу превращения химической энергии в механическую работу. Если к волоконцу из слабо сшитой полиакриловой кислоты подвесить грузик, то при подщелачивании поликислоты макромолекулы заряжаются и раскручиваются, что приводит к удлинению нити, а при подкислении макромолекулы теряют заряд и скручиваются, волоконце сокращается и поднимает грузик на некоторую высоту. Таким образом, за счет энергии ионизации – деионизации совершается механическая работа. Способность к обратимым механохимическим циклам является специфическим именно полимерных систем. Ионизация малых молекул также сопровождается электростатическим отталкиванием и расширением системы. Но такая система не выполняет механохимического цикла, так как отсутствуют валентные связи между заряженными группами, как в макромолекулах, которые обеспечивали бы сохранение цельности системы при растяжении, и нет возвращающих упругих сил, обусловленных изменением конформационной энтропии. Мускулы живых организмов построены из полиэлектролитов - белков и движение мускулов есть также результат превращения химической энергии В механическую, однако механохимического цикла в живом организме более сложный, чем в рассмотренной здесь простой модели.

## 3.5. Особенности поведения полиамфолитов

Полиамфолиты, макромолекулы которых содержат одновременно и кислотные и основные группы, в зависимости от рН среды могут вести себя либо как поликислоты, либо как полиоснования. И тогда им в равной мере присущи все рассмотренные выше свойства линейных полиэлектролитов. Но полиамфолиты обладают и рядом специфических свойств, обусловленных наличием в их молекулах групп различной природы.

В кислой среде диссоциация кислотных групп значительно подавлена, а в результате диссоциации основных групп макромолкула превращается в поликатион, т. е. приобретает положительный заряд. В щелочной среде, наоборот, диссоциируют, главным образом, кислотные группы и макромолекула приобретает отрицательный заряд. В промежуточной области макромолекулы представляют собой биполярные ионы. Эти превращения могут быть проиллюстрированы следующей схемой:

Если определять кислоты как вещества, способные отдавать протоны, а основания как вещества, способные присоединять протоны, то группы  $-NH_3^+$  и -COOH следует

рассматривать как кислотные, а группы  $-NH_2$  и  $-COO^-$  как основные. Тогда при титровании щелочью кислого раствора полиамфолита последний ведет себя как двухосновная кислота. Если исходить из нейтрального водного раствора полиамфолита, в котором его молекула находится в виде диполярных ионов, то при титровании такого раствора кислотой измеряется сила кислотных групп, так как основные группы при этом остаются без изменения, а происходит фактически подавление диссоциации карбоксильных групп. Соответственно при титровании щелочью измеряется сила основных групп.

Кривые титрования белков, являющихся полиамфолитами, носят характер плавных кривых часто без заметных перегибов. Это обусловлено различными причинами. Макромолекулы белков содержат обычно несколько типов как основных, так и кислотных групп, каждый из которых имеет свое значение рК и характеризуется своей точкой перегиба на кривой титрования. Но даже одному типу групп свойственно несколько значений рК в зависимости от расположения этих групп на поверхности или внутри белковой глобулы. Наконец, описанные выше электростатические эффекты, которые приводят к сглаживанию кривых титрования поликислот (полиоснований), действуют также и в случае полиамфолитов.

Нуклеиновые кислоты, особенно ДНК, хоть и являются полиамфолитами, однако в широкой области рН (4-11), где устойчива природная структура макромолекул, не обнаруживают полиэлектролитных свойств. Это обусловлено тем, что макромолекулы ДНК образуют настолько жесткую вторичную структуру, что ни рН, ни ионная сила раствора практически не влияют на их свойства. При этом группы с основными свойствами спрятаны внутри двойной спирали, а остатки фосфорной кислоты всегда полностью диссоциированы. Работают с нативной ДНК обычно в водно—солевых растворах, т. к. при понижении ионной силы раствора (менее  $10^{-3}$  М) усиление отталкивания отрицательно заряженных звеньев цепи приводит к разрушению спиральной структуры. В достаточно кислой среде (рН = 3.0-3.5) и в сильно щелочной (рН = 12) также наблюдается разрушение спиральной структуры (денатурация) ДНК: в кислой области из-за заряжения основных групп, в щелочной — вследствие кислотной диссоциации ОН—групп оснований. Денатурированная ДНК ведет себя как настоящий полиэлектролит.

РНК обнаруживает полиэлектролитное поведение и в нативном состоянии, так как ее молекулы содержат наряду со спиральными жесткими структурами аморфные участки в тех местах, где нарушается комплементарность оснований. Аморфные области играют роль шарниров, делающих цепи РНК более гибкими, чем у ДНК.

Значение рН раствора полиамфолита, при котором средний суммарный заряд макромолекулы равен нулю, называется изоэлектрической точкой (ИЭТ). Величина ИЭТ не зависит от концентрации полиамфолита и является важной константой полиамфолита. ИЭТ нуклеиновых кислот лежит в области pH = 1 - 2. Существуют белки с различными ИЭТ, например, от 1.1 для пепсина до 11.0 для лизоцима, хотя для большинства белков ИЭТ лежит в пределах pH = 4 - 7. На различии в ИЭТ основано фракционирование смесей белков, например, методом электрофореза. При определении ИЭТ учитывается суммарный заряд макромолекул, обусловленный не только диссоциацией кислотных и основных групп полиамфолита, но и специфическим связыванием посторонних ионов из раствора. Поэтому ИЭТ не может быть определена из кривой титрования. Кривая титрования не дает величины полного заряда макромолекулы, а только той его части, которая вызвана связыванием и диссоциацией ионов водорода. ИЭТ определяется с помощью электрокинетических методов (в частности, электрофореза), либо косвенным путем по изменению свойств, связанных с Степень набухания, растворимость макромолекул. полиамфолитов, осмотическое давление и вязкость их растворов в ИЭТ проходят через минимум. Вязкость в ИЭТ минимальна (рис. 3.9), поскольку полимерная цепь принимает свернутую конформацию из-за взаимного притяжения присутствующих в равном количестве противоположно заряженных групп. При удалении от ИЭТ цепь полиамфолита приобретает суммарный положительный (в кислой области рН) или отрицательный (в щелочной области рН) заряд и из-за взаимного отталкивания одноименно заряженных звеньев разворачивается. Увеличение ионной силы раствора приводит к подавлению разворачивания макромолекул вдали от ИЭТ и, напротив, к увеличению разворачивания вблизи ИЭТ.

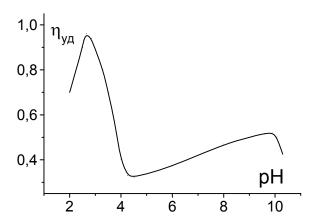


Рис. 3.9. Зависимость удельной вязкости раствора полиамфолита (желатина) в воде от pH.

рН водного раствора полиамфолита (в отсутствие посторонних ионов) определяется только диссоциацией собственных ионогенных групп и называется изоионной точкой (ИИТ). Заряд макромолекул в этой точке зависит от природы и соотношения кислотных и основных групп в молекуле полиамфолита. Изоионная точка совпадает с изоэлектрической только в случае, если она равна рН = 7. Это следует из условия электронейтральности изоионного раствора:

$$n_p \overline{z} + \left[H^+\right] = \left[OH^-\right] \tag{3.14}$$

где  $n_p$  — молярная концентрация полиамфолита,

средний суммарный заряд моля полиамфолита в изоионном растворе.

Если  $\overline{z} = 0$ , то  $[H^+] = [OH^-]$ , т. е. pH = 7. Во всех остальных случаях макромолекула в изоионном растворе имеет заряд, отличный от нуля. Однако в случае белков макромолекулы содержат, в основном, слабые кислотные и основные группы, и суммарный заряд таких молекул в чистом водном растворе не слишком отличается от нуля. Например, пусть рН изоионного раствора равен 4, молекулярная масса полиамфолита  $10^4$  и концентрация раствора 1% (т. е.  $\sim 10$  г/л), тогда из условия электронейтральности раствора получим:  $\bar{z} = -0.1$ . Следовательно, если ИИТ отличается от нейтрального значения не больше, чем на ± 4 единицы и концентрация полиамфолита достаточно высока, то заряд макромолекул в ИИТ близок к нулю. Тогда определение ИИТ сводится к определению точки нулевого заряда. Однако, как следует из уравнения (3.14), ИИТ в отличие от ИЭТ зависит от концентрации раствора. С уменьшением концентрации изоионного раствора полиамфолита увеличивается эффективный заряд макромолекул и изменяется величина рН раствора (в кислой области увеличивается, в щелочной – уменьшается). Однако при достаточно высокой концентрации (≥ 1 %) заряд макромолекул в изоионном растворе становится очень малым и ИИТ практически не зависит от концентрации раствора.

ИИТ отвечает тому значению pH раствора, при которм избирательное поглощение ионов  $H^+$  или  $OH^-$  полиамфолитом из раствора отсутствует. Поэтому ИИТ может быть определена, во-первых, из кривых титрования полиамфолита. Выполняя титрование при разных ионных силах раствора, получают серию кривых титрования, которые различаются наклоном в кислой и щелочной областях, но все пересекаются в одной точке, соответствующей ИИТ. Во-вторых, ИИТ можно определить путем подбора того значения pH раствора кислоты или щелочи, которое не изменяется при добавлении в этот раствор полиамфолита. Наконец, в-третьих, ИИТ находят как pH изоионного раствора, т. е. раствора полиамфолита в воде в отсутствие посторонних ионов.

Изоточки растворов полиамфолитов очень чувствительны к влиянию неорганических солей, ионы которых могут избирательно сорбироваться на цепях полиамфолита. Если полиамфолит сорбирует одинаковое количество анионов и катионов солей, то положение изоточек не меняется. Преимущественное связывание катиона или аниона соли приводит к смещению изоточек, причем изоионная и изоэлектрическая точки смещаются по шкале рН в противоположные стороны.

Рассмотрим в качестве примера случай преимущественного связывания анионов макромолекулами полиамфолита. Последние приобретают ЭТОМ нескомпенсированный отрицательный заряд. Для того, чтобы средний суммарный заряд макромолекулы оставался равным нулю, ей нужно дополнительно сообщить некоторый положительный заряд, что достигается в более кислых растворах. Следовательно, ИЭТ сместится в кислую область. Напротив, если рассматривать соотношение только Н и ОН ионов, связанных полимерной цепочкой, то избыточная адсорбция анионов обычно сопровождается вытеснением в раствор части связанных ОН- ионов. И для того, чтобы восстановить прежнее состояние макромолекулы, необходимо добавить в раствор щелочь. Таким образом, ИИТ сместится в щелочную область. Аналогичные рассуждения можно привести для случая преимущественного связывания катионов. Тогда ИЭТ сместится в щелочную, а ИИТ – в кислую область.

#### 3.6. Кооперативные реакции между макромолекулами полиэлектролитов

Кооперативный характер взаимодействия является причиной существенного сдвига равновесия в ионных химических реакциях между полиэлектролитами по сравнению с теми же реакциями их низкомолекулярных аналогов. В качестве примера рассмотрим реакции обмена между полиакриловой кислотой и солянокислой солью поливиниламина, а также между поливиниламином и полиакрилатом натрия.

В обеих реакциях равновесие заметно сдвинуто вправо, т. е. фактически слабая полимерная кислота эффективно вытесняет сильную низкомолекулярную кислоту из ее соли с полимерным основанием, а слабое полимерное основание эффективно вытесняет щелочь из ее соли с полимерной кислотой. Одним из продуктов реакций является полиэлектролитный солевой комплекс. При стехиометрических соотношениях исходных полимерных компонентов и высоких степенях превращения полиэлектролитные комплексы не растворимы в воде, так как ионогенные группы полиионов оказываются взаимно блокированными.

Степень превращения ( $\theta$ ) в реакции между полиэлектролитами можно определить как долю функциональных групп, связанных солевыми связями, от общей концентрации функциональных групп любого компонента (при эквимольных соотношениях полиэлектролитов в смеси):  $\theta = C_K / C_O$ , где  $C_K$  основомольная концентрация солевых связей,  $C_O$  исходная основомольная концентрация любого полиэлектролита.

Из кривой потенциометрического титрования смеси слабой поликислоты и соли полиоснования можно рассчитать  $\theta$  при некоторых значениях pH раствора по формуле:

$$C_K = \theta C_O = \frac{q_{NaOH}}{V_O} + [H^+] - [H^+]_{\Pi K},$$
 (3.15)

где  $q_{\text{NaOH}}$  — количество введенной щелочи (г–экв),

 $V_{\rm O}$  – объем реакционной смеси (л),

 $[H^{+}]$  — концентрация протонов в растворе (г–ион/л),

 $[H^+]_{\Pi K}$  — концентрация протонов в растворе, создаваемая непрореагировавшей поликислотой (г–ион/л).

 $[H^+]_{\Pi K}$  не поддается экспериментальному определению и рассчитывается по формуле:  $H^+]_{\Pi K} = \sqrt{K_{_{Xap,\Pi K}}} \bullet C_0$  в предположении, что диссоциация полимерной кислоты описывается характеристической константой диссоциации  $K_{XAP,\Pi K}$ ; такое допущение справедливо при  $pH \le pH$  водного раствора поликислоты той же концентрации.

Для реакции между слабым полиоснованием и солью поликислоты, протекающей в щелочной среде,  $\theta$  определяется по формуле:

$$C_K = \theta C_O = \frac{q_{HCl}}{V_O} + \left[OH^-\right] - \left[OH^-\right]_{HO}, \tag{3.16}$$

где  $q_{HCl}$  – количество введенной кислоты (г-экв),

[OH<sup>-</sup>] – концентрация гидроксильных групп в реакционной смеси (г–ион/л),

 $[OH^-]_{\Pi O}$  — концентрация гидроксильных групп, создаваемая непрореагировавшим полиоснованием (г–ион/л) и

непрореагировавшим полиоснованием рассчитываемая по формуле:  $OH^-]_{no} = \sqrt{(K_W \cdot C_O / K_{XAP.\PiO})}$ ,

где K<sub>w</sub> – ионное произведение воды,

 $K_{XAP.\Pi O}$  – характеристическая кислотная константа ионизации полиоснования.

Расчет по формуле (3.16) справедлив только при  $pH \ge pH$  раствора полиоснования той же концентрации.

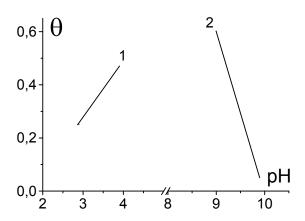


Рис. 3.10. Зависимость степени превращения от рН в реакциях обмена между поликислотой и солью полиоснования (1), полиоснованием и солью поликислоты (2).

Зависимости  $\theta$  от pH (рис. 3.10) показывают, что рассмотренные реакции между полиэлектролитами протекают в относительно узких интервалах изменения pH, т. е. кооперативно.

В недиссоциированном состоянии молекулы полиэлектролитов могут взаимодействовать за счет образования водородных связей с водорастворимыми неионогенными полимерными веществами такими, как полиэтиленгликоль, поливиниловый спирт, поливинилпирролидон и др. Например, полиакриловая (ПАК) и полиметакриловая (ПМАК) кислоты образуют эквиосновомольные стехиометрические комплексы с полиэтиленгликолем (ПЭГ):

Комплексы поликислот с ПЭГ водорастворимы. В стабилизации комплекса ПМАК с ПЭГ помимо водородных связей существенную роль играют гидрофобные взаимодействия. Взаимное связывание полярных групп макромолекул приводит к смещению равновесия диссоциации поликислоты в сторону недиссоциированной формы, а также к гидрофобизации частиц поликомплекса и сворачиванию их в компактные клубки. Поэтому за такими реакциями можно следить как по изменению рН, так и по изменению вязкости растворов смесей полимеров (рис. 3.11).

кооперативном характере реакций, приводящих К поликомплексов, свидетельствует также тот факт, что эти реакции не идут, если в компонентов использовать соответствующие исходных низкомолекулярные вещества или даже если только один из компонентов является полимером. Движущей силой реакций образования полиэлектролитных комплексов является выигрыш в энтропии системы за счет освобождения противоионов, а тепловой эффект таких реакций в большинстве случаев мал. Образование же поликомплексов за счет водородных связей происходит благодаря выигрышу в энергии. При этом проигрыш в энтропии при взаимодействии олигомера с полимером значительно меньше, чем при взаимодействии малых молекул с полимером, так как звенья уже связаны в цепочку в случае олигомера. Это и приводит к смещению равновесия реакции в сторону образования комплекса.

Устойчивость поликомплекса ПМАК с ПЭГ в водном растворе, в отличие от поликомплекса ПАК-ПЭГ, возрастает при повышении температуры. Это свидетельствует о существенной роли гидрофобных взаимодействий в стабилизации комплекса. Взаимодействие ПМАК с ПЭГ сопровождается возрастанием энтропии и энтальпии системы ( $\Delta S^{\circ} > 0$ ,  $\Delta H^{\circ} > 0$ ), что обусловлено увеличением подвижности молекул воды и затратой энергии на разрушение "льдоподобной" структуры воды.

Изучая реакции типа олигомер — полимер при разных молекулярных массах олигомера, можно определить критическую длину цепи олигомера, начиная с которой олигомер приобретает способность кооперативно взаимодействовать с полимером (Рис. 3.12). Если при образовании полиэлектролитных комплексов критическая степень полимеризации составляет  $P_{KP} = 6 - 8$  звеньев, то для ПЭГ, образующего комплекс с ПМАК,  $P_{KP}$  в 7 раз больше, а для ПЭГ, взаимодействующего с ПАК, в 20 раз больше.

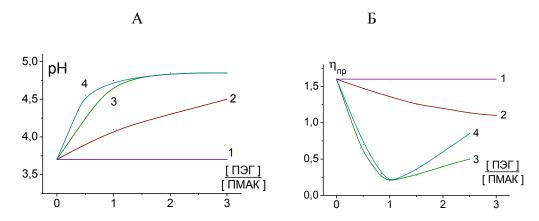


Рис. 3.11. Зависимости приведенной вязкости (A) и рН (Б) водных растворов смесей ПМАК с олиго- и полиэтиленгликолями разных молекулярных масс ( $M_1 < M_2 < M_3 < M_4$ ) от основомольного соотношения компонентов в смеси.

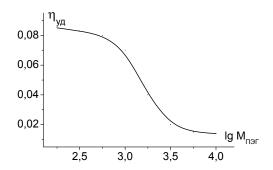


Рис. 3.12. Зависимость приведенной вязкости водных растворов эквиосновомольных смесей высокомолекулярной ПМАК с олигомерами ПЭГ разных молекулярных масс.

Кооперативные взаимодействия типа олигомер – полимер и полимер – полимер играют важную роль в стабилизации различных биологических структур. Большинство нуклеиновых кислот существует в клетке только в виде комплексов с белками, так называемых нуклеопротеидов. Поскольку фосфатные остатки нацело диссоциированы в молекулах нуклеиновых кислот, последние представляют собой фактически полианионы, которые склонны взаимодействовать с белками основного характера, несущими положительно заряженные группы. С другими белками нуклеиновые кислоты взаимодействуют за счет образования водородных связей. Например, вирусы являются нуклеопротеидами. В частности, хорошо изученный вирус табачной мозаики состоит на 9 % из РНК и на 91 % из белка: палочкообразная частица вируса представляет собой спиральную молекулу РНК, окруженную белковой оболочкой. Нуклеопротеиды участвуют в передаче информации в живом организме.

#### 3.7. Ионообменные свойства полиэлектролитов сетчатого строения

Полиэлектролиты сетчатого строения (иониты, ионообменные смолы) не растворимы ни в каких растворителях, но ограниченно набухают в воде и других полярных жидкостях благодаря наличию большого числа полярных групп. Набухание ионита протекает обратимо и характеризуется равенством осмотического давления внутреннего раствора и упругости эластичной сетки полимера.

В воде ионогенные группы сшитого полиэлектролита диссоциируют с образованием положительно или отрицательно заряженного макромолекулярного каркаса и подвижных малых противоионов, которые могут обмениваться на эквивалентное количество других подвижных ионов того же знака из раствора. В зависимости от знака обменивающихся ионов различают катиониты и аниониты. **Катиониты** — это иониты, содержащие кислотные группы (—SO<sub>3</sub> H, —COOH, —SH, —PO(OH)<sub>2</sub> и др.) и способные к обмену катионов. **Аниониты** содержат основные группы (-NR<sub>3</sub> Cl, —NH<sub>2</sub> и др.) и способны к обмену анионов. Существуют также амфотерные иониты, в которых может осуществляться одновременно и катионный, и анионный обмен.

Ионный обмен можно рассматривать как гетерогенную химическую реакцию, протекающую по схеме:

где R – элементарное звено ионита, содержащее одну активную группу,

 $M_1, M_2$  – обменивающиеся ионы,

 $Z_1, Z_2$  — заряды ионов.

Обмен ионов обратим и происходит в стехиометрических соотношениях. Возможное отклонение от эквивалентности обмена указывает на неионный (молекулярный) характер связывания ионов. Обратимость ионного обмена позволяет легко регенерировать иониты после их использования.

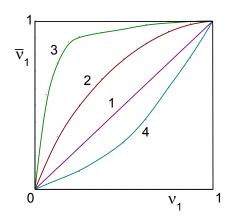


Рис. 3.13. Изотермы обмена ионов.

Качественно состояние равновесия ионного обмена при постоянных температуре и концентрации раствора характеризуют **изотермой обмена** (рис. 3.13), которая

представляет собой зависимость эквивалентной доли противоиона в ионите  $\left(\overline{V}_{1}\right)$  от эквивалентной доли того же иона в растворе  $\left(V_{1}\right)$ .

$$\overline{v_1} = \frac{Z_1 \, \overline{n_1}}{Z_1 \, \overline{n_1} + Z_2 \overline{n_2}}, \quad v_1 = \frac{Z_1 \, n_1}{Z_1 \, n_1 + Z_2 \, n_2},$$

где  $\overline{n}_1, \overline{n}_2$  и  $n_1, n_2$  — молярные концентрации обменивающихся ионов соответственно в ионите и в растворе.

Изотерма обмена показывает, в какой степени соотношение концентраций обменивающихся ионов в ионите отличается от соотношения их в растворе. Прямолинейная изотерма обмена (рис. 3.13, прямая 1), когда концентрации иона одинаковы в ионите и в растворе, практически не наблюдается. В реальных системах ионит всегда предпочтительнее поглощает какой-то один вид ионов. Нелинейный характер изотерм обмена (рис. 3.13, кривые 2 – 4) свидетельствует о селективности ионита к одному из ионов.

Количественно состояние ионообменного равновесия характеризуется термодинамической константой равновесия (К):

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$$

где  $\Delta G^{\circ}$  — изменение стандартной энергии Гиббса при ионном обмене и сопровождающих его сорбции и десорбции растворителя и электролита.

Если сорбцией и десорбцией электролита и изменением набухания ионита при обмене ионов можно пренебречь, то константа

$$K = \left(\frac{\overline{a}_1}{a_1}\right)^{|Z_2|} \cdot \left(\frac{a_2}{a_2}\right)^{|Z_1|},$$

где  $\overline{a}_1, \overline{a}_2$  и  $a_1, a_2$  — активности ионов соответственно в фазе ионита и в растворе при равновесии.

Ввиду трудности определения активности ионов в фазе ионита, пользуются коэффициентом равновесия, который вычисляют по аналогичной формуле, используя вместо активностей равновесные молярные концентрации ионов в растворе и в фазе ионита. Тепловой эффект ионного обмена небольшой  $(1-2\ \text{ккал/моль})$  и общий объем системы практически не изменяется при обмене ионов, поэтому температура и внешнее давление почти не влияют на положение равновесия.

Обычно коэффициенты равновесия имеют величину порядка нескольких единиц, не больше 10. Более высокие значения коэффициентов равновесия (до  $10^2-10^4$ ) свидетельствуют о **селективности** ионита к данному иону. Избирательность связывания ионов ионитом определяется **природой** ионита и обменивающихся ионов:

- а) ионит предпочтительнее поглощает ионы с большим зарядом,
- b) ионит проявляет большее сродство к ионам меньшего размера в гидратированном состоянии, которые вызывают меньшее набухание ионита, поскольку эластичная сетка молекулярного каркаса ионита стремится занять наименьший объем и оказывает сопротивление набуханию,
- с) легко поляризуемые ионы сильнее поглощаются ионитом, а это обычно ионы большого размера в гидратированном состоянии, этот эффект может подавлять действие эффекта (b),
- d) наконец, избирательность поглощения ионов ионитом наблюдается всегда, когда связь катион-анион утрачивает свою гетерополярность и становится ковалентной,

или помимо электростатических возникают другие виды взаимодействия (дисперсионные, донорно-акцепторные, водородные связи и т. д.), т. е. при образовании комплексных соединений между ионом и ионитом.

Селективность ионита растет с увеличением числа фиксированных зарядов и количества поперечных связей в ионите, при условии, конечно, что размеры ячеек в каркасе ионита больше размеров обменивающихся ионов. Понижение температуры и разбавление раствора также способствуют специфическому связыванию ионов ионитом.

Скорость ионного обмена лимитируется диффузией ионов в ионите, так как собственно химический обмен ионов, как всякая обменная реакция, протекает быстро. А диффузия ионов зависит от многих факторов: температуры и концентрации раствора, заряда и размера обменивающихся ионов, степени сшивки и размера гранул ионита. Измельчение гранул ионита, применение сильно набухающих смол, перемешивание системы ускоряют процесс обмена ионов.

Способность ионита к обмену ионов характеризуют величиной его **обменной емкости**, которая показывает количество (мг-экв) способных к обмену ионов в единице массы  $(1 \, \Gamma)$  сухого или в единице объема  $(1 \, \text{см}^3)$  набухшего ионита. Выражают обменную емкость в мг-экв/г или мг-экв/см<sup>3</sup>. Различают полную и равновесную обменные емкости.

**Полная обменная емкость** (ПОЕ) определяется количеством ионогенных групп, входящих в состав ионита, и является постоянной величиной, составляющей обычно несколько мг-экв/г.

**Равновесная обменная емкость** (РОЕ) зависит от условий, в которых она определяется: рН равновесного раствора, концентрации и температуры раствора электролита, свойств обменивающихся ионов, структуры ионита и его набухаемости, и является, вообще говоря, переменной величиной.

Обменную емкость ионитов определяют из кривых потенциометрического титрования ионитов, которые, в целом, аналогичны кривым титрования линейных полиэлектролитов. Различие их состоит в том, что начальное значение рН водной фазы, например, катионита, существенно выше (анионита — ниже), чем для соответствующего линейного полиэлектролита. Это обусловлено тем, что даже в случае сильного ионита практически все противоионы ( $H^+$  или  $OH^-$ ) находятся в фазе ионита.

По количеству щелочи или кислоты, пошедшему на нейтрализацию всех ионогенных групп ионита, определяют максимальную, т. е. полную обменную емкость ионита. РОЕ сильных ионитов равна ПОЕ и не зависит от рН среды, так как их ионогенные группы полностью диссоциированы практически во всей области рН (2 – 12). РОЕ слабых катионитов и анионитов зависит от рК активной группы ионита и рН раствора. Так слабый катионит в водородной форме практически не диссоциирован и ионный обмен начинает идти только после добавления щелочи.

Количественно оценить рК активных групп ионита довольно сложно ввиду различия рН водной фазы и фазы ионита. Это можно сделать, используя специальную технику (микроэлектроды) или грубо оценить по кривой титрования, полученной в присутствии избытка нейтральной соли. Значения рК активных групп слабого ионита в первом приближении совпадают с аналогичными данными для растворимых полиэлектролитов.

#### Глава 4. СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ

Синтез высокомолекулярных соединений осуществляют путем реакций полимеризации или поликонденсации.

## 4.1. Полимеризация

Полимеризация это процесс получения высокомолекулярных соединений, при котором рост каждой макромолекулы (молекулярной цепи) происходит в результате последовательного присоединения молекул низкомолекулярного вещества (мономера) к активному центру, локализованному на её конце, согласно схеме:

$$\sim$$
M<sub>i</sub>M\* + M  $\rightarrow$   $\sim$ M<sub>i+1</sub>M\* и т.д.

где  $\sim$   $M_i$  — цепь длиной в i звеньев,  $M^*$  — активный центр, M — молекула мономера. По числу участвующих в полимеризации мономеров различают гомополимеризацию (один мономер) и сополимеризацию (два или более мономеров). Для возможности участия мономеров в реакциях роста необходимо, чтобы их молекулы содержали либо кратные связи (C=C, C=C, C=O, C=N и др.), либо циклы, раскрывающиеся при росте полимерных цепей.

Из данного определения следует, что обязательными для полимеризации являются элементарные стадии инициирования и роста цепи. Инициирование — это превращение небольшой доли молекул мономера в активные центры, способные присоединять к себе новые молекулы мономера. С этой целью в систему вводят инициаторы I (катализаторы) полимеризации. Иногда реакционную систему подвергают действию ионизирующего облучения или света, что также приводит к образованию активных центров:

$$I \xrightarrow{k_{pac}} A^*$$

$$A^* + M \xrightarrow{k_{nn}} M_1^*$$

где  $k_{\text{pac}}$  и  $k_{\text{ин}}$ , константы скоростей реакций распада инициатора и, собственно, инициирования. В зависимости от химической природы активных центров, участвующих в образовании молекулярных цепей (радикал или ион), различают радикальную и ионную полимеризации.

Элементарная стадия роста цепи состоит из ряда многократно повторяющихся реакций присоединения молекул мономера к полученному в результате инициирования активному центру:

$$\mathbf{M}_{1}^{*} + \mathbf{M} \xrightarrow{\mathbf{k}_{p}} \sim \mathbf{M}_{2}^{*}$$

$$\sim \mathbf{M}_{2}^{*} + \mathbf{M} \xrightarrow{\mathbf{k}_{p}} \sim \mathbf{M}_{3}^{*}$$

$$\sim \mathbf{M}_{i}^{*} + \mathbf{M} \xrightarrow{\mathbf{k}_{p}} \sim \mathbf{M}_{i + 1}^{*}$$

# 4.1.1. Термодинамика полимеризации

Реакция роста цепи обратима, наряду с присоединением мономера к активному центру может происходить и его отщепление-деполимеризация:

$$\sim M_i M + M^* \frac{k_p}{k_d} \sim M_{i+1} M^*$$

В равновесии с активными центрами всегда остается некоторое количество мо-

номера, равновесная концентрация которого определяется термодинамическими характеристиками системы и поэтому не зависит от механизма процесса.

Термодинамическая возможность полимеризации, как и любой химической реакции, определяется условием:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S < 0 \tag{4.1}$$

Изменение изобарно-изотермического потенциала реакции связано с константой ее равновесия ( $K_{pag}$ ) уравнением:

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln K_{pas} \tag{4.2}$$

где  $\Delta G^o$  представляет собой разность изобарно-изотермических потенциалов мономера и полимера в стандартных состояниях (для мономера — это жидкость или одномолярный раствор, для полимера — это аморфный или слабокристаллический полимер, либо его одномолярный раствор в расчете на повторяющееся звено полимера).

При равновесии  $\Delta G = 0$ , следовательно

$$\Delta G^o = -RT \ln K_{pas} \tag{4.3}$$

Кинетическим условием равновесия является равенство скоростей роста и деполимеризации цепи. Константа полимеризационно-деполимеризационного равновесия  $(K_{\underline{p}as}=k_p/k_o)$  при достаточно большой степени полимеризации образующегося продукта ( $\overline{P}_n>>1$ ,  $\overline{P}_n$  - степень полимеризации) зависит только от равновесной концентрации мономера:

$$K_{pas}=I/[M]_{pas} \tag{4.4}$$

Из уравнений (4.3) и (4.4) получаем:

$$\Delta G^{o} = RT \ln [M]_{pas}$$
 или  $\Delta H^{o} - T \Delta S^{o} = RT \ln [M]_{pas}$ 

откуда следует, что

$$T_{pas} = \frac{\Delta H^{\circ}}{\Delta S^{\circ} + Rln[M]_{pas}}$$
(4.5a)

или 
$$[M]_{pas} = \exp\left(\frac{\Delta H^{\circ}}{RT_{pas}} - \frac{\Delta S^{\circ}}{R}\right)$$
 (4.56)

Из уравнений (4.5) следует однозначная связь между  $T_{pa6}$  и  $[M]_{pa6}$ : при данной температуре полимеризация идет только при концентрациях мономера превышающих равновесную концентрацию, определяемую из уравнения (4.5б). В то же время для раствора мономера любой концентрации из уравнения (4.5а) можно найти такую температуру, при которой полимеризация не будет идти, так как скорость роста и деполимеризации при этих условиях равны.

Как следует из уравнения (4.1) термодинамическая возможность осуществления полимеризации определяется изменением как энтальпии, так и энтропии системы, причем вклад энтропийного члена будет изменяться с температурой реакции.

При полимеризации по кратным связям энтропия системы всегда уменьшается, т.е. процесс по энтропийным соображениям невыгоден. Расчеты и измерения энтропии для полимеризации большинства виниловых мономеров показывают, что  $\Delta S^o$  составляет  $-100 \div -120$  Дж/К моль. Слабая зависимость  $\Delta S^o$  от природы мономера связана с тем, что основной вклад в  $\Delta S^o$  вносит потеря поступательных степеней свободы молекул мономеров. Напротив,  $\Delta H^o$  изменяется в зависимости от химического строения мономера в довольно широких пределах ( $\Delta Q^o = -\Delta H^o$  варьируется от нескольких кДж/моль до 100 кДж/моль), что обусловлено различием природы кратной связи и ее заместителей. Отрицательные значения  $\Delta H^o$  свидетельствуют о том, что полимеризация выгодна с точки зрения энтальпийного фактора. При обычных температурах порядка  $25^{\circ}$ С по-

лимеризация термодинамически разрешима для мономеров, тепловой эффект которых превышает 40 кДж/моль. Это условие соблюдается для большинства виниловых мономеров. Однако, при полимеризации по С=О связи тепловые эффекты ниже 40 кДж/моль. Поэтому условие  $\Delta G < 0$  соблюдается только при достаточно низких температурах, когда  $|T \Delta S^o| < |\Delta H^o|$ .

Известны мономеры, для которых при полимеризации происходит увеличение энтропии. Такое изменение  $\Delta S^o$  характерно для некоторых ненапряженных циклов. Причем, поскольку полимеризация оказывается выгодной с энтропийной точки зрения, она может протекать даже при отрицательных тепловых эффектах (полимеризация циклов  $S_8$  и  $Se_8$  с образованием линейных полимеров).

Для определения влияния температуры на равновесную концентрацию мономера в системе представим уравнение (4.5б) в следующем виде:

$$[M]_{pas} = \exp(\Delta H^{o}/RT_{pas})/\exp(\Delta S^{o}/R)$$
 (4.6)

Из этого выражения следует, что характер изменения  $[M]_{pas}$  с температурой определяется только знаком теплового эффекта полимеризации и не зависит от знака изменения энтропии полимеризации. В случае  $\Delta H^{\circ} < 0$ , что характерно для виниловых мономеров, концентрация мономера в равновесии с полимером увеличивается с ростом температуры реакции. Верхний предел увеличения  $[M]_{pas}$  ограничен концентрацией мономера в массе. Это означает, что для мономеров с  $\Delta H^{\circ} < 0$  существует верхняя предельная температура —  $T_{e,np}$ , выше которой полимеризация термодинамически невозможна даже для мономера в чистом виде. Напротив, при условии, что  $\Delta H^{\circ} > 0$ ,  $[M]_{pas}$  увеличивается при уменьшении температуры реакции. Следовательно, для мономеров с отрицательным тепловым эффектом существует нижняя предельная температура —  $T_{n,np}$ , ниже которой полимеризация термодинамически запрещена. Температурные зависимости химического потенциала мономера и его полимера для обоих случаев предельных температур приведены на рис.4.1(а, б). Случаи, когда эти зависимости не пересекаются, известны, но они не представляют практического интереса.

Значения  $T_{в.np.}$  и других параметров полимеризационно-деполимеризационного равновесия ряда мономеров представлены в следующей таблице, более подробные данные можно найти в справочной литературе.

Tаблица 4.1 Параметры полимеризационно-деполимеризационного равновесия ряда мономеров

Мономер	-∆H° (кДж/моль)	[М] <sub>рав</sub> (25°С) (моль/л)	Т в.пр, °С
Винилацетат	88.0	1*10 <sup>-9</sup>	-
Стирол	69.0	1*10 <sup>-6</sup>	310
Метилметакрилат	57.0	1*10 <sup>-3</sup>	220
α-Метилстирол	34.3	2.2	61

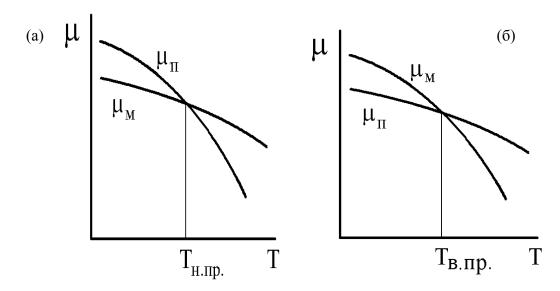


Рис. 4.1. Нижняя (а) и верхняя (б) предельные температуры полимеризации.

#### 4.1.2. Радикальная полимеризация

Радикальная полимеризация всегда протекает по цепному механизму. Функции активных промежуточных продуктов при радикальной полимеризации выполняют свободные радикалы. К числу распространенных мономеров, вступающих в радикальную полимеризацию, относятся: этилен, винилхдорид, винилацетат, винилиденхлорид, тетрафторэтилен, акрилонитрил, метакрилонитрил, метилакрилат, метилметакрилат, стирол, бутадиен, хлоропрен и др. Радикальная полимеризация обычно включает несколько химических стадий: инициирование, рост цепи, обрыв цепи и передачу цепи. Непременными стадиями являются инициирование и рост цепи.

1. <u>Инициирование радикальной полимеризации</u> состоит в создании в реакционной системе свободных радикалов, способных начать реакционные цепи. Наиболее распространенный метод основан на осуществлении в среде мономера термического гомолитического распада нестойких веществ - инициаторов. В качестве инициаторов широко используют различные типы перекисей: алкилперекиси (перекись трет-бутила), гидроперекиси (гидроперекись кумола), перэфиры (трет-бутилпербензоат), ацилперекиси (перекись бензоила) и др. Перекиси при нагревании распадаются следующим образом (на примере перекиси бензоила):

$$Ph-C(O)-O-C(O)-Ph \rightarrow 2Ph-C(O)-O' \rightarrow 2Ph' + 2CO_2\uparrow$$

Кроме перекисей в качестве инициаторов широко используют азосоединения, среди которых наибольшее распространение получил 2,2'-азо-*бис*-изобутиронитрил (АИБН):

$$\begin{array}{ccc} CH_3 & CH_3 & CH_3 \\ CH_3\text{-}C\text{-}N\text{=}N\text{-}C\text{-}CH_3 & 2CH_3\text{-}C^{\cdot} + N_2 \\ \hline CN & CN & CN & CN \end{array}$$

Инициаторы радикальной полимеризации обычно не отличаются селективным действием по отношения к разным мономерам, поэтому выбор инициатора чаще всего обусловливается температурой, при которой в каждом конкретном случае может быть достигнута желаемая скорость генерирования свободных радикалов. Так, АИБН применяют при  $50 \div 70^{\circ}$ C, перекись бензоила при  $80 \div 95^{\circ}$ C, а перекись трет-бутила при  $120 \div 140^{\circ}$ C. Энергия активации инициирования обычно близка к энергии связи, разры-

вающейся при распаде инициаторов, и колеблется в пределах  $105 \div 175$  кДж/моль. Радикал, образующийся при распаде молекулы инициатора, присоединяется к двойной связи мономера и начинает реакционную цепь:

$$R' + CH_2 = CHX \rightarrow R - CH_2 - CHX$$

Полимеризацию при высоких температурах можно вызвать и без введения в систему специальных инициаторов. В этом случае образование радикалов происходит, как правило, вследствие разложения небольших количеств перекисных примесей, которые часто образуются при взаимодействии мономера с кислородом воздуха, или других случайных примесей. Возможность термического самоинициирования доказана только для ограниченного круга мономеров (стирола и некоторых его производных, метилметакрилата и ряда др.).

Для радикальной полимеризации при комнатной или пониженной температурах может быть использовано окислительно-восстановительное инициирование. Реакцию окислительно-воссстановительного инициирования проводят в среде мономера. Полимеризацию в этом случае вызывают свободные радикалы, образующиеся в качестве промежуточных продуктов. Можно подобрать пары окислитель-восстановитель, растворимые в воде (пероксид водорода — сульфат двухвалентного железа: персульфат натрия - тиосульфат натрия и др.) или в органических растворителях (органические пероксиды - амины; органические пероксиды - органические соли двухвалентного железа и др.). В соответствии с этим радикальную полимеризацию можно инициировать как в водных, так и в органических средах. Типичный пример окислительно-восстановительной реакции в водной среде — взаимодействие пероксида водорода с ионами двухвалентного железа:

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH^-$$

Радикал **ОН**<sup>-</sup>, присоединяясь к молекуле мономера, инициирует радикальную полимеризацию. Примером окислительно-восстановительной реакции, инициирующей радикальную полимеризацию в органической среде, может служить реакция пероксида бензоила с метиланилином:

$$CH_3-NH+C_6H_5-C(O)-O-C(O)-C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5$$
 $C_6H_5$ 
 $C_6H_5C(O)-O+CH_3-N+C_6H_5COOH$ 
 $C_6H_5$ 

В лабораторной практике часто используют фотохимическое инициирование, которое основано на образовании свободных радикалов в результате гомолитического разрыва химических связей при поглощении квантов инициирующего облучения либо молекулами мономера, либо специально введенными фотоинициаторами или фотосенсибилизаторами.

Радикальная полимеризация может быть также вызвана действием излучений высокой энергии (γ-лучами, быстрыми электронами, α-частицами, нейтронами и др.). Этот способ инициирования называется радиационно-химическим. Энергия активации фотохимического и радиационно-химического инициирования близка к нулю. Особенностью двух последних способов инициирования является возможность мгновенного включения и выключения облучающего излучения, что важно при некоторых исследовательских работах.

2. Рост цепи осуществляется последовательным присоединением молекул мо-

номера к радикалам, возникающим в результате инициирования, например:

Ph-C(O)-O-CH<sub>2</sub>-
$$\dot{C}$$
 HX + CH<sub>2</sub> = CHX  $\xrightarrow{k_p}$  Ph-C(O)-O-CH<sub>2</sub>-CHX-CH<sub>2</sub>- $\dot{C}$  HX и далее

Ph-C(O)-O-CH<sub>2</sub>-CHX-CH<sub>2</sub>-
$$\dot{C}$$
 HX + CH<sub>2</sub> = CHX  $\xrightarrow{k_p}$  Ph-C(O)-O-CH<sub>2</sub>-CHX-CH<sub>2</sub>- $\dot{C}$  HX-CH<sub>2</sub>- $\dot{C}$  HX-CH<sub>2</sub>- $\dot{C}$  HX

Ph-C(O)-O-(CH<sub>2</sub>-CHX)<sub>n</sub>-CH<sub>2</sub>-
$$\overset{\cdot}{C}$$
 HX + CH<sub>2</sub> = CHX  $\xrightarrow{k_p}$  Ph-C(O)-O-(CH<sub>2</sub>-CHX)<sub>n+1</sub>-CH<sub>2</sub>- $\overset{\cdot}{C}$  HX и т.д.

где  $k_p$  - константа скорости роста цепи. Развитие кинетической цепи сопровождается образованием материальной цепи макрорадикала. Энергия активации реакций роста цепи лежит в пределах  $10 \div 40$  кДж/моль.

Константы скорости и энергия активации ( $E_{a\kappa}$ ) реакции роста цепи в первую очередь зависят от природы мономера. Растворители, не склонные к специфическим взаимодействиям с молекулами мономера и растущими радикалами, не влияют на реакцию роста радикальной полимеризации.

Методы квантовой химии позволяют рассчитать распределение электронной плотности в молекулах мономеров и соответствующих им радикалах роста, что позволяет прогнозировать их поведение в реакциях роста радикальной гомо- и сополимеризации. Однако, на практике часто используют полуэмпирическое правило Эванса-Поляни-Семенова, согласно которому энергия активации связана с тепловым эффектом элементарной реакции ( $\Delta Q$ ) соотношением:  $E_{a\kappa} = A - \alpha \Delta Q$ , где A и  $\alpha$ -постоянные величины для гомологических рядов. Последнее уравнение также позволяет во многих случаях оценить  $E_{a\kappa}$  и предсказать ее изменение в ряду однотипных мономеров.

Энергия активации присоединения мономера к радикалу тем ниже, т.е. мономер тем активнее, чем выше энергия сопряжения в радикале, который получается в результате присоединения этого мономера к исходному радикалу. Наоборот, энергия активации присоединения радикала к двойной связи тем ниже, т.е. реакционная способность радикала тем выше, чем ниже его энергия сопряжения. Таким образом, реакционные способности в ряду мономеров и соответствующих им радикалов изменяются антибатно. Например, способность в ряду виниловых мономеров с заместителями:

уменьшается слева направо. Реакционная способность соответствующих радикалов уменьшается справа налево. При этом чем выше реакционная способность мономера, тем выше энергия активации реакции роста цепи, т.е. ниже скорость его радикальной полимеризации.

В приведенном кратком качественном рассмотрении не учтены полярные и пространственные эффекты, которые в ряде случаев оказывают существенное влияние на энергии активации радикальных процессов. Теория, рассматривающая реакционную способность мономеров и радикалов только с учетом энергий сопряжения и не учитывающая полярных и пространственных эффектов, называется теорией идеальной радикальной реакционной способности.

3. <u>Обрыв цепи</u> приводит к ограничению кинетических и материальных цепей. При этом происходит исчезновение в системе активных радикалов или их замена малоактивными радикалами, неспособными присоединять молекулы мономера. Обрыв цепи при радикальной полимеризации в основном происходит при взаимодействии двух растущих радикалов в результате их рекомбинации:

$$\sim$$
 C H<sub>2</sub>-CHX +  $\sim$  C H<sub>2</sub>-CHX →  $\sim$  CH<sub>2</sub>-CHX − CHX-CH<sub>2</sub> $\sim$  или диспропорционирования:

$$\sim \dot{C} H_2$$
-CHX +  $\sim \dot{C} H_2$ -CHX  $\rightarrow \sim CH_2$ -CH<sub>2</sub>X +  $\sim CH = CHX$ 

Реакция обрыва цепи протекает в три этапа: первый включает поступательную диффузию макрорадикалов с образованием объединенного клубка, второй — взаимное сближение активных концевых звеньев за счет сегментальной диффузии внутри объединенного клубка и третий — непосредственное химическое взаимодействие реакционных центров с образованием "мертвых" макромолекул. Энергия активации обрыва не превышает 6 кДж/моль и в основном определяется энергией активации взаимной диффузии радикалов.

Обрыв цепи может, вообще говоря, произойти при любой длине растущего макрорадикала. Поэтому при полимеризации образуются макромолекулы разной длины (степени полимеризации). В этом причина полимолекулярности синтетических полимеров, которая описывается соответствующим молекулярно-массовым распределением (ММР).

Цепи обрываются также при взаимодействии радикалов с ингибиторами. Ингибиторами могут быть малоактивные стабильные свободные радикалы, например, дифенилпикрилгидразил, N-оксидные радикалы, которые сами не инициируют полимеризацию, но способны рекомбинировать или диспропорционировать с растущими радикалами. Другой, тип ингибиторов - это вещества, молекулы которых, взаимодействуя с активными радикалами, насыщают их свободные валентности, а сами превращаются в малоактивные радикалы. К числу последних относятся хиноны (например, бензохинон, дурохинон), ароматические ди- и тринитросоединения (динитробензол, тринитробензол), молекулярный кислород, сера и др. Ингибиторами служат также соединения металлов переменной валентности (соли трехвалентного железа, двухвалентной меди и др.), которые обрывают растущие цепи за счет окислительно-восстановительных реакций. Часто ингибитор вводят в мономер для предотвращения его преждевременной полимеризации. Поэтому перед полимеризацией каждый мономер необходимо тщательно очищать от примесей и добавленного ингибитора.

4. <u>Передача цепи</u> также приводит к ограничению материальных цепей при полимеризации. Реакции передачи цепи весьма характерны для радикальной полимеризации. Сущность этих реакций состоит в отрыве растущим радикалом атома или группы атомов от какой-либо молекулы (передатчика цепи). В результате радикал превращается в валентнонасыщенную молекулу и образуется новый радикал, способный к продолжению кинетической цепи. Таким образом, при реакциях передачи материальная цепь обрывается, а кинетическая нет.

Передача цепи может осуществляться через молекулы мономера. Например, в случае винилацетата:

$$R^{\cdot} + CH_2 = CH - OCOCH_3 \xrightarrow{k_M} RH + CH_2 = CH - OCOCH_2$$

где  $k_M$  константа скорости передачи на мономер. При этом активный радикал вместо того, чтобы присоединяться по двойной связи молекулы винилацетата, может оторвать один из атомов водорода ацетильной групп, насыщая свою свободную валентность и

превращая молекулу мономера в мономерный радикал. Последний может реагировать с другой молекулой мономера, начиная рост новой макромолекулы.

При полимеризации аллиловых мономеров реакция передачи цепи на мономер с отрывом подвижного атома Н в положении к двойной связи приводит к образованию резонансно-стабилизированного, неактивного аллильного радикала:.

$$\sim CH_2 - \dot{C}H - CH_2X + CH_2 - CH - CH_2X \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \sim CH_2 - CH_2 - CH_2X + CH_2X +$$

Аллильные радикалы не способны инициировать дальнейшую полимеризацию и рекомбинируют с образованием димеров. В этом случае, в отличие от обычной передачи, обрываются не только материальные, но и кинетические цепи. Такой вид передачи получил название деградационной передачи цепи. Деградационная передача, конкурируя с реакцией роста, приводит к крайне низким скоростям полимеризации аллиловых мономеров и образованию продуктов с невысокими молекулярными массами.

Склонность молекул мономеров участвовать в реакции передачи цепи принято характеризовать константой самопередачи —  $C_M$ , равной отношению константы скорости передачи цепи на мономер  $(k_M)$  к константе скорости роста цепи  $(k_p)$ . т.е.  $C_M = k_M/k_p$ . Для большинства мономеров винилового ряда, не содержащих подвижных групп или атомов,  $k_M << k_p$ . В результате  $C_M$  обычно лежит в пределах  $10^{-4} \div 10^{-5}$  (см. табл. 4.2). Для аллильных мономеров; имеющих подвижный атом Н в  $\alpha$ -положении к двойной С=С связи  $C_M$  может быть на несколько порядков выше (табл. 4.2).

Tаблица 4.2 Константа самопередачи при радикальной полимеризации некоторых мономеров.

Мономер	$C_{\rm M} *10^4 (60^{\rm 0}C)$	Мономер	$C_{\rm M}*10^4 (60^{\rm 0}{\rm C})$
Метилметакрилат	0.07 - 0.18	Винилацетат	1.7 - 2.8
Метилакрилат	0.036 - 0.32	Винилхлорид	10.8 - 12.8
Акрилонитрил	0.3	Аллилацетат	180 – 700*
Стирол	0.6 - 1.1	Аллилхлорид	1600*

<sup>\*</sup> при 80°C

В присутствии растворителя роль передатчика цепи могут играть молекулы растворителя, например, в случае толуола:

$$\sim$$
 CH<sub>2</sub>  $-\dot{\mathbf{C}}$  HX  $+\mathbf{C}_6\mathbf{H}_5\mathbf{CH}_3 \xrightarrow{\mathbf{k}_8} \sim \mathbf{CH}_2 - \mathbf{CH}_2\mathbf{X} + \mathbf{C}_6\mathbf{H}_5\dot{\mathbf{C}}\mathbf{H}_2$  и далее:

 $\mathbf{C}_6\mathbf{H}_5\dot{\mathbf{C}}\mathbf{H}_2 + \mathbf{CH}_2 = \mathbf{CHX} \longrightarrow \mathbf{C}_6\mathbf{H}_5\mathbf{CH}_2 - \mathbf{CH}_2 - \dot{\mathbf{C}}\mathbf{HX}$ 

где  $k_S$  - константа скорости передачи цепи.

Взаимодействие растущего радикала с молекулой передатчика приводит к прекращению роста данной материальной цепи, т.е. снижает молекулярную массу образующегося полимера. Способность растворителей участвовать в передачи цепи при радикальной полимеризации данного мономера характеризуют константой передачи  $C_S = k_S/k_p$  (табл. 4.3). Реакции передачи цепи широко используется при синтезе полимеров для регулирования их молекулярных масс. Для уменьшения молекулярной массы синтезируемого полимера обычно применяют передатчики со значениями  $C_S > 10^{-3}$  (табл. 4.3), которые называют регуляторами, например:

# $\sim CH_2 - \dot{C}HX + CCl_4 \longrightarrow \sim CH_2 - CHXCl + \dot{C}Cl_3$

*Таблица 4.3* Константы передачи цепи при радикальной полимеризации стирола при 60°C.

Растворитель	C <sub>s</sub> * 10 <sup>4</sup>	Регуляторы	Cs
Бензол	0.018	Четыреххлористый углерод	9*10 <sup>-3</sup>
Циклогексан	0.024	Четырехбромистый углерод	1.4
Толуол	0.12	н-Бутилмеркаптан	3.2
Хлороформ	0.5	Триэтиламин	7.1

5. <u>Кинетика радикальной полимеризации</u>. Скорость инициирования при использовании термически распадающихся инициаторов в условиях, когда распад инициатора происходит по нецепному механизму, можно выразить уравнением:

$$V_{uH} = 2fk_{pac}[I] \tag{4.7}$$

где [I] — концентрация инициатора, f — эффективность инициатора, которая обычно лежит в пределах от 0.5 до 1.0,  $k_{pac}$  - константа скорости распада инициатора.

Скорость роста цепи  $V_p$  выражается уравнением:

$$V_{p} = \sum_{i=1}^{n} k_{ip} [R_{i}] [M]$$
 (4.8)

где  $k_{ip}$  — константа скорости присоединения мономера к радикалу степени полимеризации n=i,  $[R_i]$  — концентрация радикалов степени полимеризации i, [M] — концентрация молекул мономера.

При образовании полимеров большой молекулярной массы с хорошим приближением можно принять, что  $k_{ip}$  не зависит от степени полимеризации радикала (практически начиная со степени полимеризации 3-4). Тогда выражение для  $V_p$  упрощается:

$$V_{p} = k_{p}[R][M]$$
 (4.8a)

где [R] - концентрация всех растущих радикалов.

Скорость исчезновения радикалов в результате рекомбинации и диспропорционирования описывается уравнением:

$$-\frac{d[R^{\bullet}]}{dt} = k_o[R^{\bullet}]^2 \tag{4.9}$$

где  $k_o$  - константа скорости обрыва (в предположении, что реакционная способность радикалов в реакциях обрыва не зависит от их степени полимеризации).

Общая скорость полимеризации, равная скорости исчезновения мономера в системе, при условии, что *степень полимеризации образующегося полимера достаточно велика и мономер расходуется только на полимеризацию*, идентична скорости роста цепей, т.е.

$$-\frac{d[M]}{dt} \equiv V_p = k_p[M][R^{\bullet}] \tag{4.10}$$

Если в системе отсутствует ингибитор, то активные радикалы исчезают в результате их рекомбинации или диспропорционирования. В этом случае изменение концентрации радикалов описывается уравнением:

$$\frac{d[R^{\bullet}]}{dt} = V_{uu} - k_o [R^{\bullet}]^2 \tag{4.11}$$

Концентрацию радикалов [R], которую трудно измерить прямыми опытами, можно исключить из уравнения (10), приняв, что скорость образования радикалов равна скорости их исчезновения (условие квазистационарности), т.е.  $d/R^2/dt=0$ . При радикальной полимеризации это условие обычно практически выполняется уже через несколько секунд после начала реакции. Поэтому:

$$V_{u_H} = k_o [R]^2$$
 Откуда  $[R^{\bullet}] = \sqrt{V_{u_H}/k_o}$   $-\frac{d[M]}{dt} = k_p \sqrt{\frac{V_{u_H}}{k_o}}[M]$  (4.12)

6. Степень полимеризации. Из кинетических данных можно рассчитать степень полимеризации полученного полимера. Эта величина, характеризующая среднечисловую молекулярную массу полимера, равна числу молекул мономера, включившихся за время полимеризации в состав полимерных цепей, деленному на число образовавшихся материальных цепей. Если полимеризация протекает в условиях квазистационарности в отсутствие ингибитора, то при достаточно малой глубине превращения, когда полимера в системе еще мало и, следовательно, скоростью передачи цепи на полимер и расходом мономера можно пренебречь:

$$\overline{P_n} = \frac{V_p}{V_o + \Sigma V_{nep}} \tag{4.13}$$

где  $V_o$  — скорость бимолекулярного обрыва цепи, а  $\Sigma V_{\scriptscriptstyle nep} = (k_{\scriptscriptstyle M}[M] + k_{\scriptscriptstyle S}[S])[R^{ullet}]$  сумма скоростей передачи цепи на мономер (M) и растворитель (S). При рекомбинации двух радикалов образуется одна материальная цепь, т.е. происходит среднестатистическое удваивание  $P_{\scriptscriptstyle n}$  , поэтому в знаменателе уравнения (4.13) перед членом, соответствующим обрыву путем рекомбинации, необходимо доставить множитель 1/2. Кроме того, допустим, что доля полимерных радикалов, обрывающихся по механизму диспропорционирования, равна λ, а доля радикалов, гибнущих при рекомбинации, равна  $(1-\lambda)$ . С учетом этих допущений уравнение для  $\bar{P}_n$  примет вид:

$$\overline{P}_{n} = \frac{k_{p}[R][M]}{1/2(1-\lambda)k_{o}[R]^{2} + \lambda k_{o}[R]^{2} + k_{M}[R][M] + k_{s}[R][S]}$$
(4.14)

Тогда для величины, обратной 
$$\overline{P}_n$$
 получим: 
$$\frac{1}{P_n} = \frac{0.5(1+\lambda)k_o[R]}{k_p[M]} + \frac{k_M}{k_p} + \frac{k_S[S]}{k_p[M]}$$

концентрацию радикала через полимеризации  $V_p = k_p[M][R^{\bullet}]$  и используя величины  $C_M$  и  $C_S$  окончательно имеем:

$$\frac{1}{P_{n}} = \frac{0.5(1+\lambda)k_{o}}{k_{p}[M]} \cdot \frac{V_{IIM}}{[M]^{2}} + C_{M} + C_{S} \frac{[S]}{[M]}$$
(4.15)

Полученное уравнение связывает среднечисловую степень полимеризации со скоростью реакции, константами передачи и концентрациями мономера и передающего агента. Из уравнения (4.15) следует, что максимальная степень полимеризации образующегося полимера в отсутствие других передающих агентов определяется реакцией передачи цепи на мономер, т.е.  $\overline{P}_{n,\max} = C_M^{-1}$  (табл. 2).

Среднечисловая степень полимеризации определяет длину материальной цепи, в отличие от последней длина кинетической цепи ( $\nu$ ) характеризует среднее количество мономерных звеньев, вступивших в полимеризацию в расчете на один образовавшийся в результате инициирования первичный радикал. Величина  $\nu$  определяется отношением:

$$v = \frac{V_p}{V_{uH}} \tag{4.16}$$

или в условиях квазистационарности, заменяя  $V_{\it uh}$  на  $V_o$ , получим  $v=rac{V_p}{V_o}$  , т.е. в отли-

чие от уравнения (13) в знаменатель не входит слагаемое с передачей цепи, поскольку в ходе этой реакции кинетическая цепь не обрывается.

7. Молекулярно-массовое распределение (ММР) продуктов радикальной полимеризации. На основании рассмотренной кинетической схемы радикальной полимеризации можно вычислить функцию распределения образующихся макромолекул по степеням полимеризации. Характер этой функции отражает роль различных реакций ограничения роста цепи. Изучение ММР продуктов полимеризации позволяет детально разобраться в механизме процесса. Для вывода функции ММР введем параметр  $\alpha$ , определяющий вероятность гибели растущего радикала:

$$\alpha = \frac{\sum V_o}{V_n}$$

где  $\Sigma V_o$  включает в себя все способы ограничения растущих цепей, характерные для данной системы. Тогда вероятность продолжения роста цепи равна  $I-\alpha$ , а функция, описывающая вероятность образования макрорадикала, содержащего M звеньев, будет иметь вид:

$$W_n(M) = \alpha (1 - \alpha)^{M-1}$$

Предположим, что ограничение растущих цепей происходит в результате реакций диспропорционирования и передачи цепи. Статистически эти реакции эквивалентны, т.к. макрорадикалы в обоих случаях гибнут по мономолекулярному закону, т.е. из каждого макрорадикала степени полимеризации М образуется одна макромолекула той же степени полимеризации. При этом функция распределения "мертвых" цепей  $W_n'(M)$  будет совпадать с функцией распределения "живых" цепей и при достаточно большом M ( $\alpha$ <<1) можно не считаться с дискретностью роста цепи, т.е. перейти от суммирования к интегрированию. Учитывая, что  $(1-\alpha)^{M-l} \approx^{-\alpha M}$  для численной функции распределения "мертвых" цепей получаем:  $\rho_n(M) = \alpha e^{-\alpha M}$ 

Из условия нормировки следует, что  $\alpha = \frac{1}{\overline{M}_n}$ , где  $\overline{M}_n$ — среднечисленная мо-

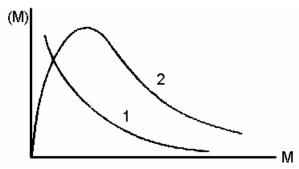
лекулярная масса получаемого продукта и окончательно для  $\rho_n(M)$  в случае ограничения растущих цепей по реакциям диспропорционирования и передачи имеем:

$$\rho_n(M) = \frac{1}{M_n} e^{-M/M_n} \tag{4.17}$$

а для весовой функции распределения, определяемой как:  $\rho_{_{w}}(M) = \frac{M}{\overline{M}_{_{n}}} \rho_{_{n}}(M)$ 

получим: 
$$\rho_{\scriptscriptstyle W}(M) \equiv \frac{M}{\overline{M}_{\scriptscriptstyle n}^2} e^{-M/\overline{M}_{\scriptscriptstyle n}} \tag{4.18}$$

Весовая и численная функции распределения по молекулярным массам одного и того же образца полимера, описываемые уравнениями (17) и (18), сопоставлены на рис. 4.2.



**Рис. 4.2.** Среднечисленная (1) и средневесовая (2) дифференциальные функции распределения по молекулярным массам полимера, полученного радикальной полимеризацией при ограничении растущих цепей по механизму диспропорционирования и передачи цепи.

Теперь, рассмотрим случай ограничения растущих цепей по механизму рекомбинации. Макрорадикалы будут распределяться по молекулярным массам по тому же закону, что и в предыдущем случае. Однако "мертвые" цепи будут образовываться за счет соединения двух "живых". То есть цепочка с молекулярной массой M образуется при взаимодействии цепей с молекулярными массами N и M–N, где N изменяется от 0 до M. Функция распределения "мертвого" полимера получается путем интегрирования произведения вероятностей существования макрорадикалов с массами N и M–N.

$$\rho_n(M) = \int_0^M \rho_n(N)\rho_n(M-N)dN = \int_0^M \alpha^2 e^{-\alpha N} e^{-\alpha(M-N)}dN$$

откуда

$$\rho_n(M) = \alpha^2 M e^{-\alpha M} \tag{4.19}$$

При одновременном действии обоих механизмов обрыва функцию распределения получают простым суммированием функций (17) и (19) с учетом их вклада в суммарную скорость ограничений растущих цепей. Если доля обрыва путем рекомбинации равна p, а доля диспропорционирования и передачи цепи (1-p), то

$$\rho_n(M) = (1-p)\alpha e^{-\alpha M} + p\alpha^2 M e^{-\alpha M}$$

При этом отношение средневесовой молекулярной массы к среднечисленной, характеризующее ширину молекулярно-массового распределения, будет равно:

$$\frac{M_{w}}{\overline{M}_{n}} = 2\frac{1+2p}{(1+p)^{2}} \tag{4.20}$$

Все выведенные выше уравнения справедливы для радикальной полимеризации при небольших степенях превращения мономера в полимер (не превышающих 10%). При больших глубинах превращения наблюдаются отклонения, связанные с возрастанием вязкости реакционной среды при увеличении концентрации растворенного в ней полимера, что приводит к замедлению диффузии макрорадикалов и резко уменьшает вероятность их рекомбинации или диспропорционирования. В связи с этим эффективная константа скорости обрыва значительно уменьшается. Концентрация радикалов в системе возрастает, а скорость полимеризации увеличивается. Это явление называют "тель-эффектом". Если при радикальной полимеризации образуется полимер, нерастворимый или ограниченно набухающий в реакционной среде, то эффекты, связанные с диффузионным торможением реакции бимолекулярного обрыва проявляются уже начиная с очень малых глубин превращения.

# 4.1.3. Радикальная сополимризация

Радикальную сополимеризацию обычно инициируют теми же способами, что и радикальную полимеризацию. Для неё, в принципе, характерны те же механизмы роста, обрыва и передачи цепи. Рассмотрим сополимеризацию двух мономеров. Предполагая, что активность радикалов роста определяется лишь типом концевого звена, следует учитывать четыре элементарные реакции роста:

Реакция роста	Скорость реакции роста
$\sim R_1^{\bullet} + M_1 \xrightarrow{k_{11}} \sim R_{11}^{\bullet}$	
$\sim R_1^{\bullet} + M_2 \xrightarrow{k_{12}} \sim R_{12}^{\bullet}$	$k_{11}[R_1^{\bullet}][M_1]$ $k_{12}[R_1^{\bullet}][M_2]$
$\sim R_2^{\bullet} + M_1 \xrightarrow{k_{21}} \sim R_{21}^{\bullet}$	$k_{21}[\mathbf{R}_{2}^{\bullet}] [\mathbf{M}_{1}]$ $k_{22}[\mathbf{R}_{2}^{\bullet}][\mathbf{M}_{2}]$
$\sim R_2^{\bullet} + M_2 \xrightarrow{k_{22}} \sim R_{22}^{\bullet}$	

где  $M_i$  — мономер **i**-ого типа;  $\sim R_j$  — макрорадикал, оканчивающийся звеном  $M_j$ , а  $k_{ij}$  — константа скорости присоединения  $M_j$  мономера к радикалу  $\sim R_i$ . Рассматриваемая модель получила название *"модель концевого звена"* сополимеризации.

Кинетическая обработка приведенной реакционной схемы в квазистационарном приближении позволяет установить связь между составом сополимеров и составом исходной смеси мономеров. В *квазистационарном состоянии* концентрации радикалов  $\sim \mathbf{R}_{2}^{\bullet}$  и  $\sim \mathbf{R}_{2}^{\bullet}$  постоянны, т.е. <u>скорости перекрестного роста цепи равны между собой</u>:

$$k_{12}[R_1][M_2] = k_{21}[R_2][M_1] \tag{4.21}$$

Скорости превращения мономеров при сополимеризации описывается уравнениями:

$$-\frac{d[M_{1}]}{dt} = k_{11}[R_{1}^{*}][M_{1}] + k_{21}[R_{2}^{*}][M_{1}]$$

$$-\frac{d[M_{2}]}{dt} = k_{12}[R_{1}^{*}][M_{2}] + k_{22}[R_{2}^{*}][M_{2}]$$
(4.22)

Из отношения скоростей этих реакций с учетом условия стационарности для концентраций радикалов (4.21) несложно получить следующее выражение, характеризующее на начальных стадиях превращения, когда без большой ошибки можно положить концентрации мономеров  $[M_1]$  и  $[M_2]$  величинами постоянными, зависимость состава получаемого сополимера от состава мономерной смеси:

$$\frac{m_{_{1}}}{m_{_{2}}} = \frac{d [M_{_{1}}]}{d [M_{_{2}}]} = \frac{[M_{_{1}}]}{[M_{_{2}}]} \cdot \frac{r_{_{1}}[M_{_{1}}] + [M_{_{2}}]}{[M_{_{1}}] + r_{_{2}}[M_{_{2}}]}$$
(4.23)

где  $r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}$ , а  $r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$ , так называемые константы сополимеризации. Они представляют

собой отношения констант скоростей присоединения к данному радикалу "своего" и "чужого" мономеров. Значение  $r_1$  и  $r_2$  зависят от химической природы реагирующих мономеров. Часто вместо концентраций используют соответствующие им мольные доли. Обозначим через  $f_1$  и  $f_2$  мольные доли сомономеров в смеси, а  $F_1$  и  $F_2$  – мольные доли звеньев  $M_1$  и  $M_2$  в сополимере:

$$f_1 = 1 - f_2 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]} \tag{4.24}$$

$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{[m_1]}{[m_1] + [m_2]} \tag{4.25}$$

Комбинируя (4.23) и (4.25), получаем:

$$F_{1} = \frac{r_{1}f_{1}^{2} + f_{1}f_{2}}{r_{1}f_{1}^{2} + 2f_{1}f_{2} + r_{2}f_{2}^{2}}$$

$$F_{2} = \frac{r_{2}f_{2}^{2} + f_{1}f_{2}}{r_{1}f_{1}^{2} + 2f_{1}f_{2} + r_{2}f_{2}^{2}}$$
(4.26)

Система уравнений (4.26) эквивалентна уравнению (4.23) и позволяет выразить состав сополимера в мольных долях.

Зависимость состава сополимеров от состава смеси мономеров удобно характеризовать диаграммой "состав мономерной смеси - состав сополимера" (рис. 4.3). Форма кривых на диаграмме составе зависит от значений  $r_1$  и  $r_2$ . При этом возможны следующие случаи: 1)  $r_1 = r_2 = 1$ , т.е. для всех соотношений концентраций мономеров в реакционной смеси состав сополимера равен составу исходной смеси (прямая б), 2)  $r_1 > 1$  и  $r_2 < 1$ , т.е. для всех соотношений концентраций мономеров в исходной смеси сополимер обогащен звеньями  $M_1$  (кривая а), 3)  $r_1 < 1$  и  $r_2 > 1$ , т.е. для всех исходных соотношений концентраций мономеров сополимер обогащен звеньями  $M_2$  (кривая г), и наконец, 4)  $r_1 < 1$  и  $r_2 < 1$ , т.е. при малых содержаниях  $M_1$  в исходной смеси мономеров сополимер обогащен звеньями  $M_2$ , а при больших — звеньями  $M_2$  (кривые в и д). В последнем случае наблюдается склонность к чередованию в сополимере звеньев  $M_1$  и  $M_2$ , которая тем больше, чем ближе к нулю значения  $r_1$  и  $r_2$ . Случай  $r_1 > 1$  и  $r_2 > 1$ , которому должна соответствовать тенденция к раздельной полимеризации мономеров в смеси, обычно на практике не реализуется.

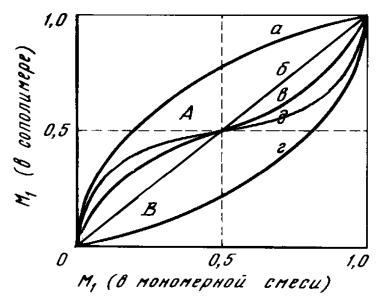


Рис. 4.3. Зависимость состава сополимера от состава смеси мономеров.

Величины  $r_1$  и  $r_2$  могут быть определены экспериментально. Знание их позволяет предсказать состав сополимера и распределение мономерных звеньев в цепях при любом соотношении мономеров в смеси. Значения  $r_1$  и  $r_2$  при радикальной сополимеризации и, следовательно, состав сополимера обычно слабо зависят от природы растворителя и очень мало меняются с температурой.

Рассмотрение величин  $r_1$  и  $r_2$  в рамках теории идеальной радикальной реакционной способности приводит к заключению, что  $r_1*r_2=1$ , т.е. константы скоростей присоединения одного из мономеров к обоим радикалам в одинаковое число раз больше констант скоростей присоединения другого мономера к этим радикалам. Имеется ряд систем, для которых это условие хорошо оправдывается на опыте. В таких случаях мономерные звенья обоих типов располагаются в макромолекулах случайно. Однако для многих систем  $r_1*r_2<1$ . Это отклонение связано с влиянием полярных и пространственных факторов, которые обусловливают тенденцию мономерных звеньев  $M_1$  и  $M_2$  к чередованию в макромолекулах. В таблице 4.4 в качестве примеров приведены значения констант сополимеризации и их произведений для некоторых пар мономеров.

Tаблица 4.4 Константы радикальной сополимеризации некоторых мономеров.

$\mathbf{M}_1$	$M_2$	$\mathbf{r}_1$	r <sub>2</sub>	$r_1r_2$	
Стирол	Бутадиен	0,80	1,40	1,12	
Стирол	Метилметакрилат	0,52	0,46	0,24	
Стирол	Винилацетат	55,0	0,01	0,55	
Стирол	Малеиновый ангидрид	0,01	0	0	
Винилацетат	Винилацетат Винилхлорид		1,70	0,39	
Метилакрилат	Винилхлорид	9,0	0,08	0,75	

<u>"Схема Q - e" Алфрея - Прайса.</u> Учет полярных факторов был сделан в рамках полуэмпирической схемы, называемой схемой "Q-e", в которой принимают, что  $k_{ij} = P_i Q_j \exp(-e_i e_j)$ , где  $P_i$  и  $Q_j$  — параметры, соответствующие энергиям сопряжения в мономере (j) и радикале (i), согласно теории идеальной радикальной реакционной способности. Величины  $e_i$  и  $e_j$  учитывают поляризацию реагирующих мономеров.

Тогда:

$$r_{1} = \frac{Q_{1}}{Q_{2}} \exp\{-e_{1}(e_{1} - e_{2})\}$$
 (4.27a)

$$r_{2} = \frac{Q_{2}}{Q_{1}} \exp\{-e_{2}(e_{2} - e_{1})\}$$
 (4.276)

Используя эту схему, удалось оценить относительную реакционную способность мономеров и роль полярных факторов для большого числа пар сополимеризующихся мономеров. За стандартный мономер был принят *стирол* со значениями Q=1, e=-0,8. При сополимеризации стирола с другими мономерами  $(M_j)$  последние были охарактеризованы своими значениями  $Q_j$  и  $e_j$ , что дало возможность предсказать поведение этих мономеров в реакциях сополимеризации с другими мономерами, для которых также были установлены значения Q и e. Хотя схема "Q-e" пока не имеет полного теоретического обоснования, с практической точки зрения она оказалась полезной. Значения Q и e большинства мономеров собраны в справочной литературе.

Свойства сополимеров зависят не только от среднего состава, но и от характера распределения звеньев в макромолекулах и от композиционной однородности продуктов сополимеризации. Так, при одном и том же среднем составе сополимера свойства последнего могут значительно изменяться в зависимости от характера распределения звеньев в цепи сополимера, например, при составе 1:1, звенья могут распределяться хаотически (статистический сополимер), либо возможно строгое чередование звеньев обоих типов (чередующийся сополимер), либо образуя последовательности звеньев каждого типа (блок-сополимеры). Для характеристики распределения звеньев в цепи сополимеров используют функцию распределения подобно тому, как функция ММР позволяет характеризовать полидисперсность гомополимеров. В простейшем случае, для известной схемы реакции роста, заданного состава мономерной смеси и констант сополимеризации, можно найти вероятности образования той или иной последовательности мономерных звеньев. Так относительные вероятности образования диад типа ii и ij можно найти из следующих соотношений:

$$P_{_{ii}} = \frac{k_{_{ii}}[R_{_{i}}][M_{_{i}}]}{k_{_{ii}}[R_{_{i}}][M_{_{i}}] + k_{_{ij}}[R_{_{i}}][M_{_{j}}]} \quad \text{if} \quad P_{_{ij}} = \frac{k_{_{ij}}[R_{_{i}}][M_{_{i}}]}{k_{_{ii}}[R_{_{i}}][M_{_{i}}] + k_{_{ij}}[R_{_{i}}][M_{_{j}}]}$$
(4.28)

В свою очередь эти вероятности позволяют рассчитать вероятности образования последовательностей, содержащих любое количество звеньев того или иного типа. Из определения величин  $P_{ii}$  и  $P_{ij}$  следует, что они могут быть рассчитаны при известных значениях констант сополимеризации и составе сомономерной смеси. Третья важнейшая характеристика сополимера — его композиционная однородность — характеризует отклонение состава произвольно выбранной цепи от среднего состава всего образца. Количественной мерой композиционной однородности служит величина ее дисперсии.

# 4.1.4. Ионная полимеризация

Радикальные и ионные цепные процессы полимеризации имеют много общего: в обоих случаях для создания активных центров роста необходима реакция инициирования мономера с тем или иным инициатором. Затем полученные активные центры быстро и многократно присоединяют молекулы мономера до тех пор, пока не произойдет обрыв растущей цепи. Однако эти реакции имеют и принципиальные отличия, связанные не только с наличием определенного заряда на конце растущей цепи. Кинетические закономерности и механизмы ионной полимеризации обычно более сложны, чем в случае радикальной полимеризации, так как промежуточные активные центры могут сосуществовать в равновесии в виде различных форм: свободных ионов, ионных пар, поляризованных комплексов и др. Смещение этого равновесия в ту или иную сторону путем изменения условий проведения реакций (температуры, природы растворителя, катализатора и др.) позволяет достаточно активно воздействовать на кинетику процесса и структуру образующегося полимера, что, как правило, исключается в случае радикальной полимеризации.

Кроме этого обрыв цепи в ходе радикальной полимеризации является неизбежной стадией и протекает обычно за счет взаимодействия двух растущих цепей. В ионной полимеризации это не возможно из-за кулоновских взаимодействий одноименно заряженных активных центров. Обрыв материальной цепи в ионной полимеризации происходит с участием некоторых молекул или частиц, не являющихся необходимыми для осуществления реакции роста. В ряде случаев, исключая наличие таких частиц, в ионной полимеризации возможно реализовать "живую" или безобрывную полимеризацию, идущую до полного исчерпания мономера и способную возобновляться при добавлении свежих порций мономера.

Различают два типа цепной ионной полимеризации - *катионную* и *анионную*. При катионной полимеризации реакционноспособный конец растущей цепи заряжен положительно:

$$\sim M_{i}-M^{+} + M \rightarrow \sim M_{i+1}-M^{+}$$
 и т.д.

при анионной полимеризации — отрицательно

$$\sim M_{i}$$
- $M$  $^{-}$  + $M \rightarrow \sim M_{i+1}$ - $M$  $^{-}$  и т.д.

1. Анионная полимеризация. В анионную полимеризацию легко вступают мономеры винилового и дивинилового рядов, содержащие электроноакцепторные заместители у двойной связи, например, цианистый винилиден, нитроэтилен, акрилонитрил, метакрилонитрил, стирол, акриловые и метакриловые эфиры, и др. Способность виниловых и дивиниловых мономеров к анионной полимеризации возрастает с увеличением электроотрицательности заместителя. Кроме того, в анионную полимеризацию могут вступать окиси олефинов, лактоны, лактамы, некоторые карбонилсодержащие соединения, например, альдегиды (по связи С=О) и др. Катализаторами анионной полимеризации служат электронодонорные соединения. Типичными катализаторами служат амиды щелочных металлов, щелочные металлы и их растворы в жидком аммиаке и в других сольватирующих электроны растворителях типа эфира, металлоорганические соединения щелочных металлов, например, металлалкилы и др.

Механизм анионной полимеризации под влиянием металлалкила можно в упрощенном виде представить схемой:

где: 
$$X - C_6H_5$$
,  $CN$ ,  $CH=CH_2$ ,  $COOR$  и др.

Рост цепи:  $R-CH_2-CH^*Me^+ + CH_2=CH$  —  $R-CH_2-CH-CH_2-CH^*Me^+$  |  $R-CH_2-CH^*Me^+$  |  $R-CH$ 

По аналогичному механизму происходит анионная полимеризация, катализируемая щелочными металлами. Различие заключается лишь в том, что на стадии инициирования возникают *анион-радикалы* за счет переноса электрона от металла на моле-

кулу мономера: 
$$Me + CH_2 = CHX \longrightarrow Me^+ + (CH_2 \stackrel{\cdots}{\longrightarrow} CHX)^-$$

Анион-радикалы быстро рекомбинируют, давая дианионы. Таким образом, реакционноспособными оказываются оба конца растущей цепи:

$$2(CH_2 \xrightarrow{\cdots} CHX)^{-}Me^{+} \longrightarrow Me^{+}\overline{C}HX - CH_2 - \overline{C}HX Me^{+}$$

При анионной полимеризации реакции ограничения роста цепей возможны как за счет реакций передачи цепи (путем отрыва активным центром протона от растворителя или мономера, либо путем переноса гидрид-иона с конца растущей цепи на противоион или мономер), так и за счет спонтанной изомеризации активного центра, сопровождающейся уменьшением его активности.

<u>Передача цепи</u> через растворитель протекает, например, при анионной полимеризации стирола, катализируемой раствором калия в жидком аммиаке:

$$\sim CH_2 - \overline{C}H(C_6H_5)K^+ + NH_3 \longrightarrow \sim CH_2 - CH_2(C_6H_5) + KNH_2$$

Однако в ряде случаев при анионной полимеризации удается избежать реакций ограничения роста цепи. Тогда после превращения всего мономера в реакционной массе сохраняются активные полимерные карбанионы — "живые" цепи, число которых равно числу первоначально введенных молекул катализатора за вычетом прореагировавших с примесями — загрязнениями полимеризационной среды, отравляющими катализатор. В простейшем случае характер кинетики такого процесса определяется только отношением констант скоростей реакций инициирования ( $k_{un}$ ) и роста ( $k_p$ ). При  $k_{un} >> k_p$  для скорости реакции и молекулярной массы выполняются простые соотношения:

$$V_{p} = k_{p}[M][I_{0}] \text{ if } \overline{P_{n}} = nq \frac{[M_{0}]}{[I_{0}]}$$

$$(4.29)$$

где q — степень превращения, n=1 или 2 в зависимости от механизма роста цепи в один или два конца, соответственно, а  $[M]_{\theta}$  и  $[I]_{\theta}$  — исходные концентрации мономера и инициатора в системе. При  $k_{un}>>k_p$ , т.е. в условиях, когда все цепи начинают расти практически одновременно, возможно образование полимеров с узким молекулярномассовым распределением ( $\overline{M}_{w}$  /  $\overline{M}_{n}$   $\leq$  1.1).

Скорость анионной полимеризации, как и скорость катионной полимеризации, в значительной степени зависит от природы растворителя, и обычно возрастает с увеличением его диэлектрической проницаемости.

Механизм и кинетические закономерности анионной полимеризации часто, особенно при проведении реакции в неполярных средах, осложнены ассоциацией молекул катализатора и активных центров, ведущих рост цепи.

2. <u>Катионная полимеризация</u>. В катионную полимеризацию легко вступают мономеры винилового и дивинилового рядов, содержащие электронодонорные заместиmели у двойной связи, например, изобутилен,  $\alpha$ -метилстирол, винилалкиловые эфиры, изопрен и др.

С увеличением электроположительности заместителя способность виниловых мономеров к катионной полимеризации возрастает. Кроме того, в катионную полимеризацию могут вступать некоторые карбонилсодержащие соединения (по связи C=O), например, формальдегид, некоторые гетероциклические мономеры с раскрытием цикла, например, окиси олефинов. *Катализаторами* катионной полимеризации служат электроноакцепторные соединения. Типичными катализаторами являются протонные кислоты ( $H_2SO_4$ ,  $HClO_4$  и др.), а также апротонные кислоты (кислоты Льюиса) такие как  $BF_3$ ,  $SnC1_4$ ,  $TiCl_4$ ,  $AlBr_3$ ,  $FeCl_3$  и др. При катионной полимеризации в присутствии кислот Льюиса в большинстве случаев необходимы сокатализаторы: вода, протонные кислоты, спирты, галогеналкилы, эфиры и др., образующие комплексы с катализаторами.

<u>Инициирование</u> на примере катионной полимеризации изобутилена в присутствии  $BF_3$  и небольших количеств воды (сокатализатора) можно представить следующим образом:  $BF_3 + H_2O \rightarrow BF_3 \cdot H_2O \leftrightarrow H^+ [BF_3OH]^-$ 

$$H^{+}[BF_{3}OH]^{-} + CH_{2} = C(CH_{3})_{2} \longrightarrow CH_{3} - \overset{+}{C}(CH_{3})_{2}[BF_{3}OH]^{-}$$

В результате возникает активный катион карбония и соответствующий анион (противоион), который в средах с невысокой диэлектрической проницаемостью остается в непосредственной близости от катиона, образуя с ним ионную пару.

<u>Рост цепи</u> происходит путем последовательного присоединения молекул мономера к катиону:

$$CH_3 - \overset{+}{C}(CH_3)_2[BF_3OH]^- + CH_2 = C(CH_3)_2 \longrightarrow$$

$$CH_3 - C(CH_3)_2 - CH_2 - \overset{+}{C}(CH_3)_2[BF_3OH]^-$$

<u>Обрыв цепи</u> при катионной полимеризации - явление редкое. В отличие от радикальной полимеризации реакции обрыва цепи при катионной полимеризации имеет первый порядок относительно концентрации активных центров. Для некоторых систем гибель активных центров наступает в результате взаимодействия макрокатиона с противоионом, либо за счет перехода ионной связи в ковалентную, что наблюдается, например, при полимериаации стирола, катализируемой  $CF_3COOH$ :

$$\sim CH_2 - CH(C_0H_5)[OC(O)CF]^- \longrightarrow \sim CH_2 - CH(C_0H_5) - OC(O)CF$$

либо за счет присоединения анионного фрагмента противоиона к растущему карбкатиону:

$$\sim CH_2 - \overset{+}{C}(CH_3)_2[TiCl_4OH]^- \longrightarrow \sim CH_2 - C(CH_3)_2OH + TiCl_4$$

В системе изобутилен —  $BF_3$  ограничение длины образующихся макромолекул происходит главным образом в результате <u>передачи цепи</u>, которая может осуществляться переносом протона от растущего макроиона к противоиону:

$$\sim \mathbf{CH}_2 - \mathbf{C}(\mathbf{CH}_3)_2 [\mathbf{BF}_3 \mathbf{OH}]^- \longrightarrow \sim \mathbf{CH}_2 - (\mathbf{CH}_3)\mathbf{C} = \mathbf{CH}_2 + \mathbf{BF}_3 \cdot \mathbf{H}_2 \mathbf{O}$$

$$\sim$$
 CH = C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + BF<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O

Роль передающего агента может также играть мономер или растворитель. Кроме того, передача цепи может происходить переносом ионов  $\mathbf{H}^{\text{-}}$  или  $\mathbf{C}\mathbf{H_3}^{\text{-}}$  по схеме:

$$\sim P^+ + RH \longrightarrow \sim PH + R^+$$

Единой кинетической схемы для описания скорости катионной полимеризации и молекулярных масс получаемых полимеров не существует, поскольку практически каждая конкретная система мономер—катализатор—растворитель характеризуется индивидуальными кинетическими закономерностями. Общим для большинства катионных систем является то, что скорость процесса пропорциональна концентрации катализатора в первой степени, а молекулярная масса не зависит от концентрации катализатора в отличие от радикальной полимеризации. Эти закономерности можно легко понять, рассмотрев следующую кинетическую схему.

Если положить, что реакция инициирования и ограничения цепей при катионной полимеризации происходит согласно приведенным выше уравнениям, и нет передачи цепи на растворитель, то выражения для скоростей соответствующих элементарных стадий имеют вид:

Инициирование:  $\mathbf{V}_{_{lm}} = k_{_{lm}}[I]$  Рост цепи:  $V_{_{p}} = k_{_{p}}[P_{_{n}}^{+}][M]$  Обрыв цепи:  $V_{_{o}} = k_{_{o}}[P_{_{n}}^{+}]$  Передача цепи:  $V_{_{n}} = k_{_{n}}[P_{_{n}}^{+}][M]$ 

где [I] — концентрация катализатора, [M] — концентрация мономера,  $[P_n]$  — концентрация активных центров.

Предположив, что выполняется условие квазистационарности, т.е.  $V_{uH} = V_o$ , получаем для скорости полимеризации:

$$V_{p} = \frac{k_{uu}k_{p}}{k}[M][I] \tag{4.30}$$

и для среднечисловой степени полимеризации:

$$\overline{P}_{n} = \frac{V_{p}}{V_{o} + V_{n}} \quad \text{или}$$

$$\frac{1}{\overline{P}_{n}} = \frac{k_{o}}{k_{p}[M]} + \frac{k_{n}}{k_{p}}$$

$$(4.31)$$

I этих соотношений следует, что скорость полимеризации пропорциональна I, а молекулярная масса образующегося полимера от I не зависит.

Суммарная энергия активации процесса равна  $E_{oбщ} = E_{un} + E_p - E_o$ . Энергия активации обрыва цепи  $E_o$ , происходящего, например, по рассмотренным выше реакциям, нередко может оказаться больше, чем сумма  $E_{un} + E_p$ , тогда  $E_{oбщ} < 0$ , т.е. скорость реакции и молекулярная масса возрастают при понижении температуры в отличие от радикальной полимеризации. Такое, в частности, наблюдается при катионной полимеризации изобутилена.

Влияние среды в ионной полимеризации сводится в основном к стабилизации тех или иных форм образующихся ионизованных составляющих активного центра и к изменению реакционной способности активных центров. Стабилизация заряженных активных центров молекулами растворителя существенна при самом их возникновении, поскольку при этом компенсируются энергетические потери на гетеролитический разрыв химических связей при образовании инициирующих ионов. Изменение реакционной способности активных центров в различных средах происходит за счет влияния полярности среды, специфической сольватации, сокаталитического действия растворителя. В катионной полимеризации среди этих факторов доминирующим является полярность среды. Обычно, при увеличении полярности среды катионной полимеризации и молекулярная масса образующегося полимера возрастают. Так при полимеризации, в системе стирол—SnC14—растворитель скорость реакции возрастает примерно в 100

раз, а молекулярная масса — в 5 раз при переходе от бензола ( $\epsilon$ =2,3) к нитробензолу ( $\epsilon$ =36).

В ряде случаев решающую роль играет не только полярность растворителя, но и его сольватирующая способность. Молекулы растворителя, способные к комплексообразованию с молекулами возбудителя, могут сильно изменить, а в некоторых случаях совершенно подавить его активность. Так, о-нитротолуол и этиловый спирт имеют близкую диэлектрическую проницаемость, однако в среде спирта, в отличие от реакции в о-нитротолуоле катионная полимеризация не идет.

3. <u>Ионная сополимеризация</u>. В катионной и анионной сополимеризации относительные активности мономеров часто очень сильно отличаются от таковых для радикальной сополимеризации. Поэтому при одинаковом соотношении сомономеров в смеси в зависимости от типа сополимеризации, могут быть получены сополимеры, резко различные по составу (табл. 4.5).

Таблица 4.5 Влияние механизма реакции на состав продукта сополимеризации эквимолярной смеси стирола с метилметакрилатом

Катализатор	Тип полимеризации	Содержание стирола в сополимере, %
SnCl <sub>4</sub>	Катионная	99
Na	Анионная	<1
Пероксид бензоила	Радикальная	≈ 50

Изучение зависимости состава сополимера от природы катализатора дает полезные сведения о механизме реакции. В отличие от радикальной сополимеризации, состав сополимеров, образующихся при катионной и анионной сополимеризации, зависит от природы растворителя. Особенно сильно эта зависимость проявляется при анионной сополимеризации. Состав сополимеров зависит также от природы противоиона.

При ионной полимеризации и сополимеризации в ряде случаев важную роль играет комплексообразование между активным центром и молекулой мономера, предшествующее включению последней в растущую цепь. Продолжительность жизни такого комплекса (т.е. время с момента его образования до включения очередной молекулы мономера в состав макромолекулы) может значительно превышать продолжительность жизни переходного состояния в обычных цепных реакциях ( $10^{-13}$  сек.), т.е. промежуточные комплексы могут оказаться достаточно стабильным. В таких случаях ионную полимеризацию или сополимеризацию называют координационно-ионной.

Условия комплексообразования, состав и строение комплексов зависят от природы растворителя. Возможно, что с этим связана одна из важных причин влияния растворителя на состав сополимеров. По механизму координационно-ионной полимеризации протекают многие процессы стереоспецифической полимеризации.

# 4.1.5. Стереорегулирование при радикальной и ионной полимеризации

В приведенном выше рассмотрении механизмов полимеризации не учитывалась возможность образования пространственно изомерных макромолекул. Однако в общем случае мономерные звенья могут иметь различные пространственные конфигурации в полимерной цепи. Мономерное звено, включающееся в растущую цепь, приобретает определенную пространственную конфигурацию либо в результате этого акта, либо в результате присоединения последующего мономерного звена к активному центру, что зависит от механизма полимеризации. В дальнейшем эта конфигурация может быть изменена только в результате химического превращения, сопровождающегося разрывом основной цепи. Если полимеризация происходит так, что из ряда возможных конфигураций при построении макромолекул отбирается либо только одна, либо несколько чередующихся по определенному закону, то полимеризация называется стереоспецифической. Полимеры, образующиеся в результате стереоспецифической полимеризации называются стереорегулярными.

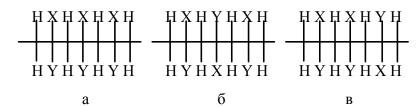
При полимеризации мономеров типа  $CH_2$ =CHX или  $CH_2$ =CXY любые два соседних мономерных звена могут соединяться в положении "голова к хвосту" или в положении "голова к голове".

Однако, для большинства виниловых мономеров присоединение по типу "голова к голове" связано с преодолением относительно больших активационных барьеров, по этой причине можно пренебречь вероятностью присоединения в положении "голова к голове" и рассматривать только присоединение по типу "голова к хвосту".

Полимерная цепь, выстроенная из мономерных звеньев типа  $-CH_2-CHX-$ , соединенных в положении "голова-хвост", в каждом мономерном звене имеет псевдоасимметрический атом углерода:

$$R_1$$
 $C^*$ 
 $R_2$ 
 $H$ 

(атом С\* не является истинно асимметрическим и не обладает оптической активностью, т.к. ближайшее его окружение слева и справа вдоль основной цепи практически эквивалентно). Если конфигурации у псевдоасимметрических атомов цепи одинаковы, такая структура называется изотактической (i), если конфигурации псевдоасимметрических атомов в мономерных звеньях противоположны и строго чередуются одна за другой, то такая структура называется синдиотактической (s). Структура, включающая случайную последовательность конфигураций у псеадоасимметрических атомов, называется атактической (рис. 3.4).



**Рис. 4.4.** Фишеровские проекционные формулы полимерных цепей винилового ряда: изотактическая (а), синдиотактическая (б) и атактическая (в).

Количество возможных структурных изомеров увеличивается при переходе от полимеризации виниловых мономеров к полимеризации сопряженных диеновых соединений, и, особенно, к несимметричным диенам. Дополнительные возможности реализуются за счет 1,4-полимеризации с образованием цис- и транс-изомеров. Так при полимеризации изопрена теоретически возможны 12 изомеров: полимеризация по 1,2-связи не эквивалентна полимеризации по 3,4-связи, при 1,4 - полимеризации возможно присоединение по типу "голова к голове" и "голова к хвосту" для цис- и транс- изомеров. В природе образуются лишь 2 изомера полиизопрена: натуральный каучук - 1,4- "голова-хвост"-транс - полиизопрен.

При радикальной полимеризации конфигурация мономерного звена в растущей цепи фиксируется не в момент его присоединения к активному центру, а только после присоединения к макрорадикалу последующей молекулы мономера. Это связано с тем, что концевой углеродный атом, несущий неспаренный электрон, не имеет определенной конфигурации в виду относительно свободного вращения вокруг концевой углерод-углеродной связи.

Схематически процесс роста можно представить следующим образом:

При этом стереорегулярность получаемого полимера зависит от соотношения констант  $k_{p,s}/k_{p,i}$ , определяемого, в свою очередь, разностью свободных энергий активаций  $\Delta F^*$  синдио- и изо- присоединения:

$$k_{p,s} / k_{p,i} = \exp\{-\Delta F^* / RT\}$$
 (4.32)

Из экспериментальных данных следует, что при радикальной полимеризации образование синдиоактических последовательностей обычно характеризуется меньшей энергией активации по сравнению с соответствующей величиной для изоприсоединения. Поэтому снижение температуры полимеризации способствует отбору синдио-последовательностей. Так в полиметилметакрилате, полученном при 80°C около 80% звеньев образуют синдиоактические последовательности, а при снижении температуры полимеризации до -70°C содержание звеньев, входящих в синдиопоследовательности возрастает почти до 100 %. Аналогичная тенденция к увеличению содержания синдио-структур наблюдается и при снижении температуры радикальной полимеризации других виниловых мономеров. Разность в энергиях активации изо- и синдио-присоединений обычно невелика, а поскольку радикальную полимеризацию проводят чаще всего при повышенных температурах, то получаемые при этом полимеры, как правило, являются нерегулярными.

Ионная полимеризация может характеризоваться значительно большей стереоспецифичностью, чем радикальная. Это обуславливается не только взаимодействием заместителей концевых звеньев растущих полимерных цепей, но и участием в элементарных актах роста других компонентов каталитического комплекса, в частности, противоиона. Если активным центром на конце растущей цепи является ионная пара, то противоион оказывается одним из компонентов переходного комплекса, образующегося в реакции роста цепи. Поэтому он может влиять на фиксацию той или иной пространственной конфигурации концевого звена растущей цепи. В некоторых случаях влияние противоиона, по-видимому, можно свести к чисто стерическим эффектам, т.е. рассматривать противоион как своеобразный дополнительный "заместитель" в концевом звене растущей цепи. Например, при катионной полимеризации винилизобутилового эфира на катализаторе  $\mathbf{BF_3H_2O}$  (противоион  $[\mathrm{BF_3OH}]^-$ ) при  $-70^{\circ}\mathrm{C}$  образуется атактический полимер, при полимеризации в тех же условиях на катализаторе  $BF_3(C_2H_5)_2O$  (противоион  $[BF_3OC_2H_5]$ ) образуется изотактический полимер. Здесь увеличение объема противоиона значительно усиливает стереоконтроль в реакции роста цепи.

В большинстве каталитических систем, осуществляющих стереоспецифическую полимеризацию, присоединению мономера к растущей цепи предшествует стадия образования комплекса между активным центром, в простейшем случае противоионом, и молекулой мономера. Координация в комплексе обеспечивает ориентацию молекул мономера и стереоспецифическое раскрытие кратной связи, и тем самым способствует отбору определенной конфигурации каждого очередного мономерного звена, присоединяющегося к растущей цепи. Такой механизм образования макромолекул называют координационно-ионным.

Влияние комплексообразующей способности противоиона на стереоспецифичность реакции роста можно проиллюстрировать данными по микростуктуре полимеров изопрена, полученными при полимеризации в присутствии ряда щелочных металлов (табл. 4.6).

Tаблица 4.6 Микроструктура полимеров изопрена, полученных в различных условиях.

Катализатор	Растворитель	Звенья (%)			
		1,4-цис	1,4-транс	3,4-	1,2-
Li	ТГФ	0	22	31	47
Li	углеводород	94	0	6	0
Na	углеводород	0	43	51	6
K	углеводород	0	52	40	8
Rb	углеводород	5	47	39	9

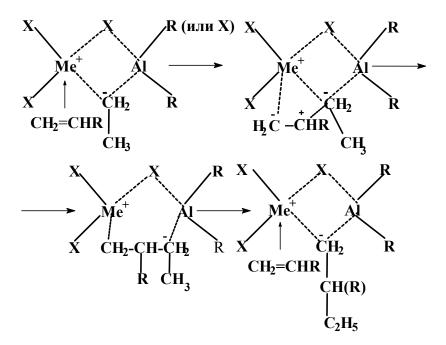
Приведенные данные показывают, что стереоспецифический эффект наблюдается только при полимеризации изопрена в углеводородной среде на литиевом катализаторе. Этот эффект связан с относительно высокой склонностью иона лития к образованию координационных связей, что отличает его от ионов Na, K и Rb.

Переходный комплекс в реакции роста может быть представлен следующей схемой:

При проведении реакции в растворителях, способных образовывать более прочные комплексы с литием, чем мономер, предварительная координация присоединяющегося мономера оказывается невозможной и стереоспецифический эффект пропадает (табл. 4.6). Природа растворителя оказывает существенное влияние на структуру получаемых полимеров и в случае других координационно-ионных процессов.

Гетерогенные комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации  $\alpha$ -олефинов. Их получают взаимодействием металоорганических соединений металлов I-III групп периодической системы с соединениями (преимущественно галогенидами) переходных металлов IV-VIII групп. Наиболее типичная каталитическая система — это смесь TiCl4 и Al(C2H5)3. Варьирование компонентов катализатора позволяет получать строго избирательные комплексы по отношению к соответствующим мономерам, а также высокую стереоспецифичность присоединения мономера к растущей цепи. Открытие комплексных металлоорганических катализаторов позволило получить высокомолекулярные стереорегулярные кристаллические поли- $\alpha$ -олефины, полидиены и т.д., например, изотактические полипропилен, поли- $\alpha$ -бутен, полистирол, 1,2-полибутадиен, 1,2- и 3,4-полиизопрены и др. При полимеризации диеновых углеводородов под влиянием катализаторов Циглера-Натта получают также стереорегулярные 1,4-полидиены, в частности, 1,4-цис-полиизопрен, 1,4-цис- и 1,4-транс полибутадиены и др.

Для объяснения синтеза стереорегулярных полимеров при полимеризации на катализаторах Циглера-Натта в настоящее время наибольшее признание получили два варианта механизма роста цепи. Первый из них, *биметаллический механизм*, предложенный Натта, можно представить следующей схемой:



**Рис. 4.5.** Схема биметаллического механизма роста цепи на катализаторе Циглера-Натта.

В соответствии со схемой рост цепи происходит по анионно-координационному механизму. Каждый акт присоединения мономера начинается со стадии образования  $\pi$ -комплекса двойной связи мономера (донор) с переходным металлом катализатора (акцептор электронов). Благодаря наличию неспареных d-электронов переходные элементы акцептируют электроны электронодонорных веществ, образуя комплексные соединения с высоким координационным числом (6÷8). Возникновение  $\pi$  - комплекса приводит к ослаблению мостичной связи **Me....R**, что облегчает внедрение мономера в "корень" растущей полимерной цепи. Такой механизм позволяет объяснить высокую избирательность катализаторов Циглера-Натта и возможность получения на них полимеров только изотактической структуры. К образованию  $\pi$ -комплексов с ними должны быть более склонны мономеры с повышенной электронной плотностью у двойной связи, т.е. те, для которых характерна катионная полимеризация. В то же время акт внедрения очередного мономера по связи **Me-C** можно рассматривать по аналогии с реакцией анионного роста.

Второй вариант механизма роста, так называемый *монометаллический механизм*, был предложен итальянским исследователем Косси (рис. 4.6). В этом варианте центральное внимание уделяется только первому компоненту каталитической системы, а второй компонент выполняет лишь вспомагательную роль. Монометаллический механизм основан на октаэдрической конфигурации атома **Ti**, которая получается из исходной тетраэдрической конфигурации при взаимодействии **Ti** с алкилалюминием. В результате атом **Ti** в кристаллической решетке располагается в центре правильного октаэдра и имеет одну вакантную d-орбиталь, расположенную в одной из вершин октаэдра. Схему роста цепи с координацией присоединяющейся молекулы мономера на вакантной d-орбитали можно представить следующим образом:

**Рис. 4.6.** Схема монометаллического механизма роста цепи на катализаторе Циглера-Натта.

В соответствии с этим механизмом координация мономера приводит к переходному комплексу из четырех атомов, включая алкильную группировку. Затем переходный комплекс быстро перестраивается за счет внедрения молекулы мономера по связи Ті-Еt. Одновременно с внедрением мономера и ростом цепи происходит регенерация вакантной d-орбитали Ti. Способ ее регенерации определяет возможность получения той или иной стереоструктуры получаемого полимера. Если вакантная орбиталь регенерируется в исходном положении, то полимеризация приводит к получению изотактического полимера. Если же регенерация вакантной форбитали Ті каждый раз сопровождается изменением ее расположения в октаэдрической конфигурации, то полимеризация приводит к образованию синдиотактического полимера. Способ регенерации вакантной орбитали зависит от ряда факторов, в первую очередь, от невалентных взаимодействий между заместителями при двойной связи молекулы мономера и концевыми звеньями растущей цепи, а также последних с атомами СІ октаэдрической конфигурации Ті. Тип каталитической системы, ее состав, структура кристаллической решетки и ряд других факторов влияют на способность миграции вакантной d-орбитали и, следовательно, на стереорегулярность получаемого полимера.

Высокая стереоспецифичность действия катализаторов обеспечивается координацией мономера компонентами каталитического комплекса, а также ориентацией мономера и конца растущей цепи в адсорбционном слое на поверхности гетерогенного катализатора.

# 4.1.6. Способы проведения полимеризации

Выбор способа полимеризации определяется конкретными требованиями, которые предъявляют к продукту полимеризации, а также природой полимеризуемого мономера, используемого инициатора и задачами, которые ставятся при осуществлении полимеризации. На практике обычно используют четыре способа проведения полимеризации: в блоке (или в массе), в растворе, в эмульсии и в суспензии (иногда суспензионную полимеризацию называют капельной или бисерной).

- 1. Полимеризация в блоке (блочная полимеризация) это полимеризация мономера в конденсированной фазе в отсутствии растворителя. Если реакцию ведут до практически полного превращения мономера, то получают монолит (блок), имеющий форму сосуда, в которой был залит исходный мономер. При блочной полимеризации можно использовать как инициаторы радикальной, так и катализаторы ионной полимеризации, растворимые в мономере. Основным преимуществом данного способа является возможность использования блоков полимера без последующей переработки и отсутствие стадии отделения от растворителя. Основной недостаток – сложность отвода выделяющего тепла, особенно при высокой вязкости системы. Вопросы отвода тепла решают путем обрыва процесса на ранних стадиях превращения или проведением полимеризационных процессов в несколько стадий. Так, при непрерывной полимеризации этилена при высоких давлениях процесс останавливают на невысоких степенях завершения реакции (10 – 20 %), выделяют образовавшийся полимер, а непрореагировавший мономер снова пускают в производственный цикл. При полимеризации стирола и метилметакрилата в массе проблема теплоотвода решается проведением реакции в две стадии. На первой стадии форполимеризации при невысоких температурах (до 80°С) получают 20-30% растворы полимера в собственном мономере. На второй стадии температуру реактора повышают и полимеризацию доводят до полного превращения мономера.
- 2. Полимеризацию в растворе проводят либо в жидкости, смешивающейся с мономером и с образующимся полимером ("лаковый способ"), либо в среде, растворяющей только мономер. В последнем случае образующийся полимер выпадает из раствора и может быть отделен фильтрованием. Преимущество этих способов легкость отвода выделяющегося тепла. Недостатки метода связаны с необходимостью дополнительных затрат на подготовку растворителя, отделение и регенерацию растворителя, промывку и сушку полученного полимера. Кроме того, полимеризацию в этом случае трудно довести до полного исчерпания мономера и получить продукт высокого молекулярного веса, так как концентрация мономера непрерывно убывает и на конечной стадии оказывается очень малой.

Полимеризацией в растворе по радикальному механизму получают поливинилацетат, полиакрилонитрил, политетрафторэтилен, пенополистирол и некоторые полиакрилаты. Среди ионных и координационно-ионных процессов необходимо упомянуть синтез бутил-каучука и бутадиен-стирольных каучуков на литийорганических катализаторах, полимеризацию этилена и других  $\alpha$ -олефинов на катализаторах Циглера-Натта.

3. *Полимеризация в эмульсии* (эмульсионная полимеризация) – один из распространенных промышленных способов получения полимеров, осуществляемый в среде с высокоразвитой поверхностью раздела между несмешивающимися фазами, одна из которых содержит мономер. Инициаторами эмульсионной полимеризации, вообще говоря, могут служить как ионы, так и радикалы.

При проведении эмульсионной полимеризации в качестве дисперсионной среды чаще всего используют воду. В таком случае мономер, нерастворимый или плохо рас-

творимый в воде, вводят в количестве 30-60 об.%. Для стабилизации эмульсии используют поверхностно-активные вещества ПАВ (олеаты, пальмитаты, лаураты щелочных металлов, натриевые соли ароматических и высокомолекулярных жирных сульфокислот и др.). При достаточно высоких концентрациях ПАВ в водных растворах образуются мицеллы эмульгатора. Мономер частично растворяется в мицеллах, а частично остается в системе в виде достаточно крупных капель (диаметр порядком  $10^{-4}$  см), стабилизированных эмульгатором. Число мицелл в системе примерно в  $10^{8}$  раз больше числа капель мономера. Полимеризацию обычно инициируют водорастворимыми низкотемпературными окислительно-восстановительными инициаторами.

Полимеризация начинается в мицеллах, которые вскоре превращаются в латексные частицы полимера коллоидных размеров, окруженные слоем эмульгатора. При этом на начальных стадиях процесса происходит как увеличение числа, так и рост размеров латексных частиц. В дальнейшем, после исчерпания мицеллярного эмульгатора новые частицы не образуются, а имеющиеся увеличиваются в размере за счет диффузии мономера из капель. Полимеризация завершается после израсходования капель мономера. В каплях мономера полимеризация практически не происходит, так как инициатор растворим лишь в водной фазе, а вероятность столкновения инициирующего радикала с каплей гораздо меньше, чем с мицеллой. Важно подчеркнуть, что мицеллы, а затем и образующиеся из них латексные частицы служат эффективными ловушками для радикалов. Обратный выход макрорадикалов из частиц в водную среду невозможен в виду нерастворимости полимера в воде (выйти из частицы могут лишь низкомолекулярные радикалы, образующиеся в частицах за счет реакции передачи цепи). Такой механизм изолирования радикалов, являющийся специфическим для эмульсионной полимеризации, позволяет значительно повысить концентрацию радикалов роста по сравнению с гомогенными процессами при равных скоростях инициирования вследствие невозможности взаимного обрыва радикалов из разных латексных частиц. Это обстоятельство открывает возможность получения полимеров с высокими молекулярными массами при скоростях реакции, значительно превышающих скорости при гомогенной полимеризации. К преимуществам данного метода следует отнести также легкость теплоотвода. Недостатки метода в основном связаны с дополнитнельными затратами на очистку конечного продукта от эмульгатора.

Эмульсионная полимеризация широко используется для получения полимеров на основе сопряженных диенов: бутадиена и изопрена и др. Этим способом полимеризуют также винилацетат, винилхлорид, акрилаты, метакрилаты и их смеси.

4. Полимеризацию в суспензии, так называемую «гранульную полимеризацию», проводят, диспергируя мономер, в виде капель размером порядка  $10^{-5}$ – $10^{-1}$  см в нерастворяющей или плохо растворяющей среде (обычно в воде). Капли стабилизируют водорастворимыми полимерами (поливиниловый спирт, желатин), а также твердыми гидрофильными порошками (тальк, глина, окись магния). В отличие от эмульсионной полимеризации, при суспензионной полимеризации используют радикальные инициаторы, растворимые в мономере. Поэтому полимеризацию в каждой капле можно рассматривать как микроблочную полимеризацию со всеми ее закономерностями. Полимер образуется в виде мелких гранул, пригодных для дальнейшей переработки в изделия. Недостаток суспензионной полимеризации, как и в случае эмульсионной полимеризации, - необходимость отмывания полимера от стабилизатора суспензии. Полимеризацию в суспензии используют для синтеза поливинилхлорида, полистирола, полиметилметакрилата, поливинилацетата и других полимеров.

### 4.2. Поликонденсация

Поликонденсация — это процесс синтеза высокомолекулярных соединений, в котором рост макромолекул происходит путем химического взаимодействия исходных молекул друг с другом, с реакционноспособными группами п-меров, накапливающихся в ходе реакции, а также молекул п-меров между собой. Согласно этому определению схему реакции поликонденсации можно представить следующим образом:

$$\sim M_i + \sim M_i \longrightarrow \sim M_{i+j}$$

где —  $\sim M_i$ ,  $\sim M_j$  и  $\sim M_{i+j}$  - соответственно, i, j и i+j—меры, причем i и j могут быть любым числом, в том числе и единицей.

Для получения макромолекул путем поликонденсации может быть, в принципе, использована любая реакция конденсации или присоединения, известная в органической химии. Как правило, при реакциях конденсации наблюдается выделение низкомолекулярных веществ (воды, спирта, аммиака, хлористого водорода и т.д.).

Примерами могут служить реакции полиэтерификации:

$$H_2N-R-NH_2+Cloc-R'-Cocl\longrightarrow H_2N-R-NHCO-R'-Cocl+HCl$$
 и т.д.

При этом *в отличие от полимеризации*, элементарный состав продуктов поликонденсации в данном случае не совпадает с составом мономерных соединений, т.к. каждый химический акт поликонденсации сопровождается выделением молекулы низкомолекулярного продукта.

Приведенной выше общей схеме поликонденсации соответствуют также некоторые разновидности процессов, которые не сопровождаются выделением низкомолекулярных продуктов. К их числу, например, относится синтез полиуретанов из гликолей и диизоцианатов:

$$HO-R-OH+O=C=N-R'-N=C=O \longrightarrow HO-R-O-CO-NH-R'-N=C=O$$
 и т.д.

Подобные поликонденсационные процессы часто называют <u>полиприсоединением</u>. По кинетическим закономерностям реакции полиприсоединения весьма схожи с реакциями поликонденсации. В обоях типах поликонденсационных процессов рост макромолекул осуществляется путем взаимодействия функциональных групп молекул мономеров или таких же групп находящихся на концах уже образовавшихся цепей различной молекулярной массы. Получаемые в результате этих реакций промежуточные полимерные продукты вполне устойчивы и могут быть выделены в свободном виде. Однако они содержат на концах реакционноспособные группы и поэтому способны к дальнейшим реакциям конденсации, как друг с другом, так и с соответствующими мономерными молекулами. Отсюда следует, что теоретически поликонденсация может считаться завершенной лишь тогда, когда прореагируют все концевые функциональные группы, в результате чего должна образоваться одна гигантская циклическая макромолекула. На практике, однако, это никогда не достигается.

Таким образом, <u>принципиальное отличие поликонденсации от полимеризации заключается в различии самого способа роста макромолекул</u>. Напомним, что при полимеризации рост цепи осуществляется путем последовательного присоединения только мономерных единиц к активному концу растущей цепи.

# 4.2.1. Разновидности поликонденсации

Поликонденсация, в которой участвуют только бифункциональные молекулы, приводит к образованию линейных макромолекул. Такую поликонденсацию обычно называют <u>линейной</u>. Поликонденсация, в которой участвуют молекулы с тремя или большим числом функциональных групп, приводит к образованию разветвленных или, в конечном счете, трехмерных (сетчатых) структур. Такую поликонденсацию называют разветвленной (или <u>трехмерной</u>).

Поликонденсация, в которой участвует только один мономер, содержащий минимум две функциональне группы, называется гомополиконденсацией:

$$xHO-(CH_2)_6-COOH \longrightarrow H[-O-(CH_2)_6-CO-)_xOH + (x-1)H_2O$$

Поликонденсация с участием, по крайней мере, <u>двух разных типов мономеров,</u> каждый из которых содержит одинаковые функциональные группы, реагирующие только с функциональными группами другого, называется <u>гетерополиконденсацией</u> (например, синтез полигексаметиленадипамида (найлон-6,6) из гексаметилендиамина и адипиновой кислоты):

$$xNH_2$$
-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-NH<sub>2</sub> +  $xHOOC$ -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-COOH  $\longrightarrow$   
 $\longrightarrow$  H-[NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-NH-CO-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CO-]<sub>x</sub>OH + (x -1)H<sub>2</sub>O

При гомо- и гетерополиконденсации образуются макромолекулы гомополимеров, которые состоят из повторяющихся звеньев одного типа. Существуют также реакции <u>сополиконденсации</u>, приводящие к образованию сополимеров. В последнем случае макромолекулы содержат повторяющиеся звенья нескольких типов. К таким реакциям относят <u>совместную поликонденсацию мономеров</u> (амино- или оксикислот), <u>каждый из которых способен вступать в реакцию гомополиконденсации</u>. Например, при биполиконденсации аминокапроновой и аминоэнантовой кислот:

$$xNH_2-(CH_2)_5-COOH + yNH_2 - (CH_2)_6 - COOH \longrightarrow$$
  
 $\longrightarrow H[NH-(CH_2)_5-CO]_x-[NH-(CH_2)_6-CO-]_yOH + zH_2O$ 

образуется сополимер, в состав которого входят два различающихся звена.

Более распространены реакции <u>интербиполиконденсации</u> с участием трех мономеров. Функциональные группы двух из этих мономеров (называемых сомономерами) непосредственно между собой не реагируют, но способны взаимодействовать с функциональными группами третьего мономера (называемого интермономером). Например, при реакции гексаметилендиола и этиленгликоля с хлорангидридом терефталевой кислоты;

$$HO-(CH2)6-OH + HO-(CH2)2-OH + CICO-Ph-COCI \longrightarrow H[O-(CH2)6-OC(O)-Ph -(O)CO-(CH2)2-O-]H + HCI$$

образуется чередующийся сополимер, в котором звенья интермономера строго чередуются со звеньями сомономеров.

# 4.2.2. Термодинамика поликонденсации

При поликонденсации, наряду с линейными макромолекулами, в качестве побочных продуктов образуются циклические низкомолекулярные соединения. В термодинамике поликонденсации рассматривают два типа равновесий:

I) между <u>линейными продуктами конденсации и низкомолекулярным веществом</u>, выделяющимся в результате реакции, характеризуемое константой равновесия K:

$$a(-R-)_x a + b(-R-)_y b \stackrel{K}{\longleftrightarrow} a(-R-)_{x+y} b + ab$$

2) между <u>линейными и циклическими продуктами поликонденсации</u>, соотношение между которыми определяется константой равновесия K':

$$a(-R-)_xb \stackrel{K'}{\longleftrightarrow} (-R-)_x + ab$$

Величина K' зависит от разности термодинамических потенциалов линейных и циклических продуктов:

$$\Delta G^{o} = \Delta H^{o} - T \Delta S^{o} = -RT \ln K'$$

где  $\Delta G^o$ ,  $\Delta H^o$  и  $\Delta S^o$  — разности стандартных величин термодинамического потенциала, энтальпии и энтропии поликонденсации в расчете на осново-моль.

Для образования каждого из возможных циклических продуктов характерна своя константа равновесия K', величина которой в первом приближении обратно пропорциональна концентрации мономера. Циклизация — мономолекулярная реакция, а линейная поликонденсация — бимолекулярна. Поэтому *при разбавлении системы относительное содержание циклических соединении возрастает*, и при достаточно малых концентрациях основным продуктом поликонденсации должны быть циклы (правило разбавления Циглера). Напротив, увеличение концентрации мономера благоприятствует образованию линейного продукта.

Как известно, наименьшей напряженностью (т.е.  $\Delta H^o$  раскрытия цикла максимальна) обладают 5-ти и 6-ти членные циклы, а также циклы с числом атомов более 20. Для большинства систем  $\Delta S^o$  отрицательна и возрастает с увеличением числа атомов в цикле. Поэтому при повышении температуры поликонденсации выход циклических продуктов, как правило, возрастает. Наибольшей термодинамической устойчивостью ( $\Delta G^o$  раскрытия максимальна и положительна) обладают 5-ти и 6-ти членные циклы.  $\Delta G^o$  раскрытия других циклов отрицательна, поэтому в качестве главного продукта поликонденсации прочих бифункциональных соединений получается линейный полимер.

Для соединений с числом атомов более 20 вероятность циклизации определяется отношением вероятностей соударений концевых функциональных групп одной и той же макромолекулы и соударений концевых групп, принадлежащих разным макромолекулам. Вероятность образования больших циклов очень мала и убывает с увеличением размера цикла.

Обратимся теперь к равновесию между исходными низкомолекулярными веществами и продуктами линейной поликонденсации. В зависимости от абсолютного значения константы равновесия K различают обратимую (равновесную) и необратимую (неравновесную) поликонденсацию. Если в условиях реакции степень превращения и молекулярная масса получаемых полимеров определяется равновесными концентрациями реагентов и продуктов реакции, то такая поликонденсация называется равновесной или обратимой. Обычно это характерно для процессов с  $K=10\div100$ . Например, при полиэтерификации пентаметиленгликоля и адипиновой кислоты K=6, а при полиамидировании  $\omega$ -аминоундекановой кислоты K=8.9. Если же  $K>10^3$ , то степень превращения функциональных групп и молекулярная масса получаемого полимера определяются не термодинамическими, а кинетическими факторами, такую поликонденсацию на-

зывают <u>неравновесной или необратимой</u>. Так, при поликонденсации диаминов с дихлорангидридами ароматических дикарбоновых кислот  $K>>10^{15}$ .

В случае обратимой поликонденсации равновесие между продуктами конденсации и выделяющимися низкомолекулярными соединениями достигается уже при сравнительно небольших степенях превращения. Поэтому для получения полимера высокой молекулярной массы в этом случае из системы необходимо постоянно удалять образующийся низкомолекулярный продукт. Напротив, при необратимой поликонденсации реакции, обратные росту, практически не существенны.

#### 4.2.3. Кинетика поликонденсации

Обычно при рассмотрении механизма поликонденсации принимают в согласии с экспериментом, что реакционная способность функциональных групп не зависит от длины молекулярной цепи, которой она принадлежит и от вязкости реакционной среды, которая сильно возрастает при поликонденсации (принцип Флори). Принятие этих допущений позволяет при рассмотрении кинетики пользоваться единой константой скорости реакции конденсации и концентрациями функциональных групп.

<u>1. Линейная поликонденсация</u>. Скорость линейной поликонденсации измеряется скоростью изменения концентрации одной из расходуемых в реакции функциональных групп ( $C_a$  или  $C_b$ ):

$$-\frac{d[C_a]}{dt} = -\frac{d[C_e]}{dt} = k'[C_{\kappa am}][C_a][C_e]$$
 (4.33)

где k' — константа скорости.  $[C_{\kappa am}]$  — концентрация катализатора, которую принимают постоянной в течение всего процесса. Если  $[C_a]=[C_B]=[C]$ , то:

$$-\frac{d[C]}{dt} = k[C]^2 \tag{4.33a}$$

где  $k=k'[C_{\kappa am}]$ . Катализаторами поликонденсации служат те же соединения, которые катализируют аналогичные реакции монофункциональных веществ. Например, в качестве катализаторов полиэтерификации используют минеральные кислоты, сульфокислоты, кислые соли и т.д.

После интегрирования уравнения (4.33) получим:

$$kt[C_0] = \frac{q}{1 - q} \tag{4.34}$$

где  $q = \frac{[C_0] - [C]}{[C_0]}$  — глубина превращения.  $[C_0]$  и [C] — начальная и текущая концен-

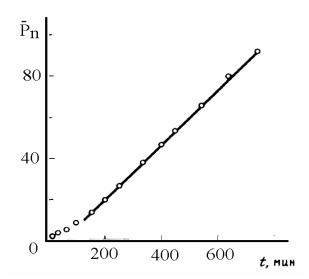
трации функциональных групп, соответственно.

Уравнение (4.34) справедливо для неравновесных процессов и для начальной стадии равновесных процессов, когда можно пренебречь скоростью обратной реакции. Кинетические характеристики этих процессов сильно различаются. Равновесные процессы характеризуются малыми скоростями ( $k\sim10^{-3}\div10^{-5}$  л/моль с) и сравнительно высокими значениями энергии активации (85÷170 кДж/моль); они могут быть экзо- и эндотермическими. Для большинства случаев неравновесной поликонденсации характерны высокие скорости (k достигает  $10^5$  л/моль с) и низкие значения энергии активации (8÷40 кДж/моль); эти процессы, как правило, сильно экзотермичны.

Средняя степень полимеризации образующегося полимера  $\overline{P}_n$  в отсутствии реакций обратной росту выражается в виде:

$$P_n = \frac{[C_0]}{[C]} = \frac{1}{1 - q} = 1 + k[C_0]t \tag{4.35}$$

В соответствии с этим определением величина  $\overline{P_n}$  для поликонденсационных процессов учитывает вклад всех n-меров, включая вклад молекул мономеров, присутствующих в реакционной среде. (Напомним, что для полимеризационных процессов эта величина характеризует только молекулы полимера без учета вклада молекул мономера). Как видно из уравнения (35)  $\overline{P_n}$  линейно возрастает во времени реакции, эксперимент (рис. 4.7) хорошо подтверждает этот результат.



**Рис. 4.7.** Зависимость среднечисловой степени полимеризации от времени реакции при поликонденсации адипиновой кислоты и этиленгликоля при  $109^{0}$ C,  $[n\text{-CH}_{3}\text{C}_{6}\text{H}_{4}\text{SOOH}] = 0,4$  моль%.

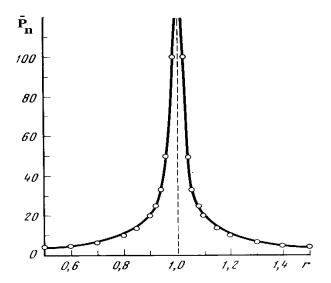
Из уравнения (4.35) следует, что высокомолекулярные продукты могут быть получены только при степенях превращения близких к 1 (q>0.95). При меньших степенях превращения образуются лишь олигомерные вещества (в отличие от цепной полимеризации, когда высокомолекулярные продукты могут образоваться уже при самых малых степенях превращения).

В соответствии с уравнением (4.35) при линейной поликонденсации предельное значение степени полимеризации должно теоретически бесконечно увеличиваться с ростом q. Однако практически достичь степени полимеризации, превышающей  $10^3$  очень трудно. Одна из причин этого — трудность достижения строгой стехиометрии реагирующих функциональных групп из-за протекания побочных реакций. Если стехиометрия не соблюдается так, что, например  $[C_a] < [C_b]$ , то значение среднечисловой степени полимеризации выражается уравнением:

$$\overline{P}_{n} = \frac{1+r}{1+r-2rq} \tag{4.36}$$

где  $r = \frac{[C_a]}{[C_s]} < 1$ — отношение исходных концентраций функциональных групп. Зависи-

мость предельного значения степени полимеризации от r, которое может быть достигнуто при q=I, т.е. после исчерпания всех функциональных групп, присутствовавших в исходной реакционной смеси в недостатке, представлена на рис. 4.8. Видно, что для получения продуктов высокой молекулярной массы состав смеси должен быть весьма близок к стехиометрическому, например, для r=0.82  $\overline{P}_n=10$ , для r=0.98  $\overline{P}_n=100$ , а  $\overline{P}_n=1000$  достигается только при q=0.998.



**Рис. 4.8.** Влияние стехиометрического соотношения бифункциональных реагентов на степень полимеризации  $\overline{P}_n$  при поликонденсации.

Причиной понижения  $\overline{P_n}$  может быть, в частности, присутствие монофункциональных веществ, присоединение которых к концу растущей цепи приводит к образованию нереакционноспособных концов. Монофункциональные соединения могут образовываться в реакционной системе в результате побочных реакций, например, декарбоксилирования карбоксильных групп при повышенных температурах. В некоторых случаях небольшие количества монофункциональных соединений специально вводят в реакционную смесь для регулирования молекулярной массы образующихся полимеров. Такие добавки называют стабилизаторами молекулярных масс. Зависимость  $\overline{P_n}$  от степени превращения при поликонденсации в присутствии монофункциональных соеди-

нений также выражается уравнением (36), где  $r = \frac{[C_a]}{([C_a] + [C_x])}$ , а  $[C_x]$  — концентрация

монофункциональной добавки.

Другой причиной ограничения растущих цепей при поликонденсации являются реакции циклизации. В отличие от линейной конденсации при циклизации реагируют функциональные группы одной и той же молекулы, приводящие к образованию циклов, не способных к дальнейшему росту цепей.

Основными факторами ограничения молекулярной массы при линейной равновесной поликонденсации являются обратимость основной реакции, а также деструкция образовавшихся макромолекул в результате их побочных реакций с низкомолекулярными веществами.

В отсутствии побочных реакций предельно достижимая степень полимеризации при равновесной поликонденсации определяется термодинамическими факторами и может быть выражена уравнением:

$$P_n \cong \sqrt{\frac{K}{v}} \tag{4.37}$$

где K — константа поликонденсационного равновесия,  $\nu$  — молярная доля низкомолекулярного продукта реакции сосуществующего в системе в равновесии с полимерным продуктом.

Из уравнений (4.36) и (4.37) следует что, для достижения достаточно высоких значений молекулярной массы при обратимой поликонденсации необходимо тщательно удалять низкомолекулярный продукт реакции. Так, для получения сложных полиэфиров с  $P_n \ge 100$  (K=4.9 при 280°C) содержание воды в реакционной системе в конце

реакции не должно превышать несколько тысячных долей процента. Однако на практике при равновесной поликонденсации степень полимеризации обычно не достигает предельных значений, определяемых константами поликонденсационного равновесия, из-за конкуренции реакций роста макромолекул с параллельно протекающими побочными процессами, приводящими к дезактивации функциональных групп. В большинстве случаев молекулярная масса поликонденсационных полимеров определяется не термодинамическими, а кинетическими факторами и стехиометрией состава мономерной смеси.

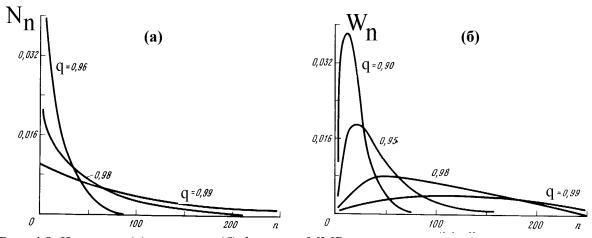
Как обратимая, так и необратимая поликонденсация приводит к получению неоднородных по молекулярной массе продуктов. Статистический вывод функции распределения в предположении выполнения принципа равной реакционной способности функциональных групп (принципа Флори) приводит к "наиболее вероятному распределению", выражаемому формулами:

$$N_x = q^{x-1}(1-q) (4.38 a)$$

$$W_x = xq^{x-1}(1-q)^2 (4.38 6)$$

где  $N_x$ — численная, а  $W_x$ — весовая доля фракции со степенью полимеризации x,q— степень завершенности реакции, равная отношению числа прореагировавших функциональных групп к их начальному числу. Напомним, что распределение того же типа получается при радикальной полимеризации в случае обрыва цепи по механизму диспропорционирования и передачи цепи.

Теоретические кривые числовой и весовой функций распределения по молекулярным массам при разных значениях q приведены на рис. 4.9.



**Рис. 4.9.** Числовая (а) и весовая (б) функции MMP продуктов поликонденсации при различных степенях превращения.

Рассмотренные выше кинетические закономерности линейной поликонденсации выполняются при соблюдении принципа Флори. На самом деле во многих системах наблюдаются отклонения от принципа равной реакционной способности функциональных групп, чаще всего связанные с "эффектом соседа" (подробнее смотри раздел "Химические свойства полимеров"). Так, в мономерах ароматического ряда (например, хлорангидрида терефталевой кислоты) превращение первой функциональной группы обуславливает изменение реакционной способности оставшейся функциональной группы. Кинетические закономерности таких процессов более сложны.

2. Совместная поликонденсация. Состав поликонденсационных сополимеров и распределение звеньев в макромолекулах могут меняться по ходу процесса в результате неэквивалентности количеств взятых сомономеров либо их различной реакционной способности. Если сомономеры взяты в эквивалентных количествах, то состав сополимеров, образующихся при обратимой или необратимой сополиконденсации при невысоких степенях превращения по интермономеру, обогащен более реакционноспособным сомономером. По мере протекания реакции доля менее активного сомономера в сополимере возрастает и при полном исчерпании мономеров состав полученного сополимера соответствует составу исходной мономерной смеси (без низкомолекулярного продукта, если он выделяется в результате сополиконденсации). При обратимой сополиконденсации реакции обмена между макромолекулами полученными на разных стадиях превращения, обычно приводят к перераспределению звеньев сомономеров и, в конечном итоге, возможно образование полностью статистических сополимеров.

3. Трехмерная поликонденсация. При поликонденсации мономеров, содержащих более двух реакционноспособных функциональных групп, образуются разветвленные и сшитые (сетчатые) полимеры. Характерным признаком трехмерной поликонденсации является гелеобразование, которое наблюдается при определенной степени превращения, зависящей от условий реакции. Полимерный гель нерастворим, поскольку он представляет собой химически связанную сетчатую структуру макроскопических размеров. Кроме геля в реакционной среде существует растворимая золь-фракция. После достижения гель-точки количество золь-фракции быстро убывает за счет присоединения линейных макромолекул к сетчатой структуре. Физическое состояние реакционной массы при этом резко изменяется. При приближении к гель-точке вязкость системы резко возрастает, в гель-точке реакционная масса теряет текучесть и приобретает эластичность, а при завершении реакции переходит в твердый и неплавкий материал.

Кинетическим условием образования геля является обращение в бесконечность средневесовой молекулярной массы системы, среднечисловая молекулярная масса при этом невелика, поскольку в реакционной среде к гель-точке остается много непрореагировавших молекул. При выполнении принципа равной реакционной способности функциональных групп зависимости  $P_n$  и  $P_w$  от степени завершения реакции (до гель-точки) описываются следующими соотношениями:

$$P_{n} = \frac{1}{1 - \frac{fq}{2}}$$

$$P_{w} = \frac{1 + q}{[1 - (f - 1)q]}$$
(4.39a)
$$(4.396)$$

$$P_{w} = \frac{1+q}{f[1-(f-1)q]} \tag{4.396}$$

где f — функциональность мономеров, присутствующих в реакционной среде. Так, при f=2 (случай линейной поликонденсации) уравнение (4.39a) переходит в уравнение (4.35), и  $\overline{P}_w$  теоретически обращается в бесконечность только при  $q \rightarrow l$ .

Критическая конверсия гелеобразования при поликонденсации мономеров с функциональностью f > 2 находим из уравнения (4.39б) при  $\bar{P}_w \to \infty$ , т.е. при 

Экспериментально определяемая конверсия гелеобразования может отличаться от рассчитаной гель-точки вследствие невыполнения принципа Флори, а также возможности образования циклов.

# 4.2.4. Побочные реакции при поликонденсации

К числу побочных реакций при получении полимеров методами поликонденсации в первую очередь следует отнести реакции циклизации, рассмотренные выше. Поэтому мономеры следует выбирать с таким расчетом, чтобы исключить возможность внутримолекулярной конденсации, приводящей к образованию значительных количеств устойчивых циклических продуктов. Это можно достичь применением исходных компонентов, у которых реакционные группы отделены друг от друга таким числом углеродных атомов, при котором в реакционной системе невозможно образование пяти- и шестичленных циклов. Эти требования хорошо иллюстрируются на примере аминокислот. В ряду аминокислот α-аминокислоты при нагревании дают наряду с низкомолекулярными пептидами дикетопиперазаны:

$$\begin{array}{c} H \\ R \\ H \\ CCO \\ OC \\ H \\ R \end{array} + H + NH-CH-CO \xrightarrow{n} OH$$

β-Аминокислоты при нагревании претерпевают внутримолекулярную реакцию с отщеплением аммиака и образованием ненасыщенных производных; γ- и δ-аминокислоты образуют устойчивые пяти- и шестичленные лактамы и в обычных условиях не образуют полимеров, и только ε-аминокислоты ( ε-аминокапроновая кислота) образуют и лактам и линейный полимер. Высшие ω-аминокислоты, например, 9-аминононановая и 11-аминоундекановая, по существу образуют только полимеры. О преимущественном образовании циклов по сравнению с высокомолекулярными соединениями необходимо помнить также при получении конденсатов из двух компонентов, например, при конденсации дикарбоновой кислоты с гликолем или диамином. Так, этиленгликоль и шавелевая кислота дают пиклический этиленоксалат:

$$\begin{array}{c|cccc}
CH_2OH & COOH \\
CH_2OH & COOH
\end{array}
\longrightarrow
\begin{array}{c|cccc}
H_2C & CO \\
H_2C & CO
\end{array}$$

Поскольку поликонденсационный процесс обычно проводится при повышенных температурах, то, естественно, возможны побочные реакции, например, окислительная и термическая деструкция исходных соединений и полимера. При термической деструкции исходных соединений разрушаются, в основном, функциональные группы и образуются нереакционноспособные или монофункциональные соединения, что, в конечном счете, приводит к падению молекулярного веса продуктов поликонденсации. Так, в случае дикарбоновых кислот возможно их частичное или полное декарбоксилирование, превращение в циклические кетоны и т.д. Побочные реакции могут быть также причиной образования разветвленных макромолекул.

Наряду с этим при поликонденсации обычно протекают обменные реакции между исходными веществами и макромолекулами, а также между самими макромолекулами, приводящие к деструкции образовавшихся макромолекул. Например, при полиамидировании возможны следующие реакции:

ацидолиз  $\sim$ NH-CO-R<sub>1</sub>-CO-NH-R<sub>2</sub>-CO $\sim$  + RCOOH  $\longrightarrow$   $\longrightarrow$   $\sim$ NH-CO-R<sub>1</sub>-COOH + R-CO-NH-R<sub>2</sub>-CO $\sim$  аминолиз  $\sim$ NH-R<sub>1</sub>-NH-CO-R<sub>2</sub>-CO $\sim$  + RNH<sub>2</sub>  $\longrightarrow$   $\sim$ NH-R<sub>1</sub>-NH<sub>2</sub> + R-NH-CO-R<sub>2</sub>-CO $\sim$  межцепной обмен  $\sim$ NH-R<sub>1</sub>-NH-CO-R<sub>1</sub>-CO $\sim$  +  $\sim$ NH-CO-R<sub>2</sub>-CO $\sim$  +  $\sim$ NH-R<sub>1</sub>-NH  $\sim$  CO-R<sub>2</sub>-CO $\sim$   $\rightarrow$  +  $\sim$ NH-R<sub>1</sub>-NH

# 4.2.5. Способы проведения поликонденсации

Линейную поликонденсацию проводят в расплаве, в растворе, на границе раздела фаз ("межфазная поликонденсация"), а также в твердом состоянии. Поликонденсацию в расплаве обычно проводят при 200-280°С в атмосфере инертного газа. На конечной стадии в реакторе создают высокий вакуум, что позволяет достичь наиболее полного удаления выделяющихся в реакции низкомолекулярных соединений. Поликонденсация в расплаве — основной промышленный метод линейной поликонденсации. Его досточнством служит возможность получения высокомолекулярного полимера с достаточно высокой скоростью и в отсутствие растворителя; недостатком — необходимость получения расплава полимера, что затруднительно или невозможно для высокоплавких полимеров. Поликонденсацию в расплаве применяют для получения полиамидов, полиэфиров и др.

При поликонденсации в растворе отпадает необходимость получать расплав полимера. Однако меньшие скорости реакций, большая вероятность образования циклических продуктов и трудность удаления низкомолекулярных продуктов реакции ограничивают применение этого метода. Обратимую поликонденсацию в растворе в промышленности используют редко. Напротив, необратимая поликонденсация в растворе находит в последние годы все более широкое применение в промышленных процессах.

Разновидностью подиконденсации в растворе следует считать межфазную необратимую поликонденсацию, при которой полимер образуется на границе раздела двух несмешивающихся жидких фаз. Например: 1) водного раствора гликоля или диамина и 2) раствора хлорангидрида двухосновных кислот в органических растворителях. Взаимодействие мономера происходит быстро при низких температурах и практически необратимо; кроме того, выделяющийся хлористый водород сразу же поглощается водной фазой. Подача компонентов в зону реакции регулируется скоростью их диффузии к границе раздела фаз, поэтому отпадает необходимость соблюдения стехиометрического соотношения исходных компонентов. При поликонденсации на границе раздела фаз образуются полимеры высокого молекулярного веса. Другим преимуществом метода является возможность получения высокоплавких полимеров. Этим методом получены полиэфиры, полиамиды, полиуретаны, полимочевины и др. Применяя межфазную поликонденсацию, можно совместить получение полимера и производство из него изделий: волокон, пленок. К числу недостатков метода относится невысокая чистота и неоднородность получаемых полимеров.

Трехмерная поликонденсация. Методы поликонденсации в этом случае определяются тем, что конечный продукт реакции не поддается никакой переработке, кроме механической. На первой стадии реакции получают высокомолекулярные плавкие линейные продукты, которые затем сшивают с получением трехмерного нерастворимого полимера. Вторую стадию обычно совмещают с изготовлением изделий или покрытий. Примером может служить получение полипиромелитимида из пиромелитового диангидрида и *п*-фенилендиамина; на первой стадии получают растворимые высокомолекулярные полиамидокислоты:

Перед второй стадией из плавкой и растворимой полиамидокислоты формуют изделия в виде пленок, покрытий, волокон, на которых затем проводят вторую стадию – имидизации в твердой фазе при температурах выше 150°C:

$$\xrightarrow{>150^{0}\text{C}} -\text{H}_{2}\text{O} \xrightarrow{\text{C}} \text{O} \xrightarrow{\text{C}} \text{O}$$

Температура разложения получаемого полиимида выше 400°C.

# Глава 5. ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Химические превращения полимеров включают самые разнообразные химические реакции, в результате которых происходит изменение химического строения или степени полимеризации макромолекул.

Различают три основных типа химических превращений полимеров:

- 1) реакции, не сопровождающиеся изменением степени полимеризации, полимераналогичные превращения и внутримолекулярные реакции;
- 2) реакции, приводящие к увеличению степени полимеризации, сшивание, привитая и блок-сополимеризация;
- 3) реакции, приводящие к уменьшению степени полимеризации, деструкция.

# 5.1. Особенности химических реакций полимеров

Элементарные акты химических реакций полимеров по природе не отличаются от элементарных актов химических реакций соответствующих низкомолекулярных соединений.

Однако большие размеры макромолекул и их полифункциональность вносят в химические реакции полимеров ряд особенностей. Это связано с особенностями проявления некоторых специфических эффектов, которые перечислены ниже.

# Эффект цепи

Полимеры могут вступать в реакции, вообще не имеющие прямых аналогий с реакциями низкомолекулярных веществ. Эти реакции обусловлены наличием длинной цепи однородных звеньев. К таким реакциям относятся, например, процессы деполимеризации, внутримолекулярной циклизации, превращения полимеров с образованием протяженной системы сопряженных связей, некоторые межмолекулярные реакции.

# Конфигурационные эффекты

Эти эффекты проявляются в изменении:

- 1) кинетики и механизма реакций полимеров с низкомолекулярными соединениями из-за различия в окружении данной функциональной группы или звена в начале и в конце реакции, которое влияет на ее реакционную способность так называемый «эффект соседа»;
- 2) направления и степени завершенности реакции вследствие наличия соседнего звена того или иного химического строения или пространственной конфигурации, которое создает стерические затруднения.

Примером реакции, протекающей с «эффектом соседа», может служить гидролиз поли-п-нитрофенилметакрилата, скорость которого в  $10^4$  раз больше скорости гидролиза низкомолекулярного п-нитрофенилового эфира изомасляной кислоты. Это обусловлено изменением механизма реакции: в полимере гидролиз эфирных групп протекает не под действием «внешних» ионов  $OH^-$ , а под влиянием соседних ионизированных карбоксильных групп:

$$\begin{array}{c|ccccc}
 & CH_3 & CH_3 \\
 & CH_2 & CH_2 & CH_2 \\$$

Прореагировавшие соседние группы могут оказывать и замедляющее действие. Так, щелочной гидролиз полиметакриламида не происходит до конца из-за блокирования амидной группы двумя соседними ионизированными карбоксильными звеньями:

Кинетика реакции, протекающей с «эффектом соседа», может существенно отличаться от кинетики обычной реакции низкомолекулярных веществ.

Пусть исходный полимер содержит нескоторые функциональные группы A, способные превращаться в группы B в присутствии избытка низкомолекулярного реагента по схеме:

Поскольку природа ближайших соседей по цепи влияет на скорость превращения групп A и B, то в сополимере – промежуточном продукте реакции можно различить три типа звеньев A: звенья с двумя соседями A, т.е. звено A стоит в центре триады AAA (их концентрация  $N_0$ ), звенья с одним соседом A и одним соседом B, т.е. AAB (их концентрация  $N_1$ ) и звенья с двумя соседями B, т.е. BAB (их концентрация  $N_2$ ). Константы скорости реакции превращения группы A в группы B для трех различных типов триад составляют соответственно  $k_0$ ,  $k_1$ и  $k_2$ . Суммарная скорость реакции равна:

$$-\frac{dN_A}{dt} = k_0 N_0 + k_1 N_1 + k_2 N_2,$$

где  $N_A = N_0 + N_1 + N_2$  - общая концентрация звеньев A; t- время.

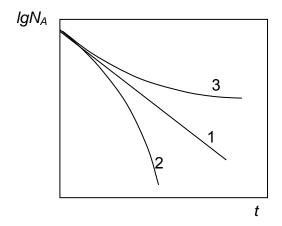


Рис. 5.1. Кинетические кривые реакций, сопровождающихся «эффектом соседа»: 1 - «эффект соседа» отсутствует; 2 - ускоряющий «эффект соседа»; 3 — замедляющий «эффект соседа».

Соотношение констант  $k_0$ :  $k_1$ :  $k_2$  существенным образом влияет как на кинетику процесса, так и на строение образующихся продуктов. При этом возможны три предельных случая.

Первый случай:  $k_0 = k_1 = k_2$  - «эффект соседа» отсутствует. При этом уравнение скорости реакции имеет обычную форму:

$$-\frac{dN_A}{dt} = k(N_0 + N_1 + N_2) = kN_A$$

При избытке низкомолекулярного реагента изменением его концентрации можно пренебречь, и реакция будет иметь псевдопервый порядок, т.е.:

$$N_A(t) = N_A^0 e^{-kt}$$

Кинетическая кривая такой реакции спрямляется в полулогарифмических координатах (Рис. 5.1, кривая 1).

Примером реакции, протекающей без эффекта соседних звеньев, может служить гидролиз полидифенилметилметакрилата в кислой и щелочной средах:

Второй случай:  $k_0 \le k_1 \le k_2$  - ускоряющий «эффект соседа». Общее аналитическое решение кинетического уравнения в этом случае невозможно. Графическая зависимость концентрации реагирующих групп от продолжительности реакции в полулогарифмических координатах показана на рис. 5.1 (кривая 2). Примером реакции, протекающей с ускорением, может служить рассмотренный выше гидролиз поли-пнитрофенилметакрилата.

Распределение звеньев в продуктах реакций, протекающих с ускорением, носит блочный характер (~AAAABBBBAAAA~).

Третий случай:  $k_0 \ge k_1 \ge k_2$  замедляющий «эффект соседа». При этом скорость реакции описывается кривой 3 на рис. 5.1.

С замедлением протекают реакции щелочного гидролиза полиметилметакрилата:

полиметакриламида, хлорирования полиэтилена и т.д.

Прореагировавшие и непрореагировавшие звенья в образующихся макромолекулах при средних степенях конверсии имеют тенденцию к чередованию.

## Конформационные эффекты

Существует два типа конформационных эффектов.

Первый тип предполагает необходимость сближения функциональных групп данной макромолекулы, разделенных большим числом звеньев, для осуществления какой-либо реакции, так как вероятность протекания реакции зависит от вероятности реализации необходимой для этого конформации и от времени ее «жизни». Эффекты

такого рода вызывают изменение скорости реакций в  $10^4 \div 10^6$  и характерны для ферментативных процессов.

Второй тип конформационных эффектов связан с изменением конформации макромолекулы в процессе химического превращения, поскольку при этом изменяются химический состав, энергия внутри- и межмолекулярного взаимодействия, потенциальные барьеры внутреннего вращения звеньев в полимерной цепи и т.д.

#### Концентрационные эффекты

Изменение скорости реакции с участием полимера может быть связано с изменением локальной концентрации реагирующих групп вблизи макромолекулы в растворе по сравнению с их средней концентрацией в объеме. В этом случае макромолекула играет роль своеобразной микрофазы, концентрируя вокруг себя низкомолекулярный реагент, что приводит к увеличению скорости реакции. Этот эффект проявляется, например, в реакции гидролиза сложноэфирной связи в органических молекулах (этилацетат), катализируемой полистиролсульфокислотой:

Константа скорости гидролиза сложного эфира на полимерном катализаторе выше, чем на его низкомолекулярном аналоге толуолсульфокислоте.

Следует отметить, что все перечисленные эффекты редко проявляются раздельно, в чистом виде. Обычно макромолекулярная реакция сопровождается проявлением одновременно нескольких эффектов, так что «выделение» каждого из них не всегда представляется возможным. Это значительно осложняет изучение механизма и кинетики химических превращений полимеров.

## 5.2. Химические реакции, не сопровождающиеся изменением степени полимеризации

Полимераналогичные превращения - это химические реакции боковых (в основном функциональных) групп или атомов основной цепи с низкомолекулярным соединением, протекающие без разрыва химических связей в макромолекуле и не приводящие к изменению строения ее скелета.

Можно выделить два основных направления использования полимераналогичных реакций.

1. Получение полимеров, которые не могут быть синтезированы непосредственно из мономеров из-за того, что соответствующие мономеры либо неизвестны, либо не способны вступать в реакцию полимеризации. Например, поливиниловый спирт получают гидролизом поливинилацетата:

а полигидроксиметилен - гидролизом поливиниленкарбоната:

2. Получение полимеров с новыми свойствами за счет химических превращений функциональных групп макромолекул (химическая модификация полимеров). Классическим примером такого рода является получение разнообразных производных целлюлозы (ацетата целлюлозы, нитрата целлюлозы и др.)

Внутримолекулярные превращения - это химические реакции функциональных групп или атомов основной цепи одной и той же макромолекулы, приводящие к изменению ее строения.

Внутримолекулярные реакции можно разделить на две группы: реакции, приводящие к образованию макромолекул с системой ненасыщенных связей, и реакции внутримолекулярной циклизации.

Примером реакций первой группы может служить образование поливинилена, содержащего длинные последовательности сопряженных связей, из поливинилового спирта:

и поливинилхлорида:

## Поливинилен

Примером реакций второй группы может служить образование полициклического полимера с системой сопряженных связей из полиакрилонитрила:

и циклических ангидридных звеньев из полиакриловой кислоты:

Реакции внутримолекулярной циклизации могут протекать также с участием низкомолекулярного реагента. Так, при нагревании поливинилхлорида в присутствии цинка происходит образование трехчленных циклов в основной цепи:

~CH2 
$$\longrightarrow$$
 CH  $\longrightarrow$  CH2  $\longrightarrow$  CH  $\longrightarrow$  CH2  $\longrightarrow$  CH  $\longrightarrow$  CH2  $\longrightarrow$ 

#### 5.3. Химические реакции, приводящие к увеличению степени полимеризации

*Межмолекулярные реакции* - это реакции взаимодействия нескольких макромолекул друг с другом.

Классическим примером межмолекулярной реакции является вулканизация каучуков, т.е. образование сшитых трехмерных продуктов из линейных макромолекул. Различают серную и бессерную вулканизацию, а также вулканизацию под действием излучений.

Серную вулканизацию проводят путем нагревания смеси каучука, содержащего двойные связи, с серой при  $130 \div 160^{0}$  С.

В общем виде реакция протекает по схеме:

Кроме того, сера может взаимодействовать с подвижным атомом водорода, находящемся в α-положении по отношению к двойной связи:

Бессерной вулканизации подвергаются каучуки, макромолекулы которых не содержат двойных связей. Например, вулканизацию хлорированного полиэтилена проводят с помощью оксидов металлов:

К межмолекулярным рекциям относится также отверждение жидких реакционноспособных олигомеров. В результате они необратимо превращаются в твердые нерастворимые и неплавкие трехмерные полимеры. Отверждение происходит в результате взаимодействия реакционноспособных групп олигомеров между собой или со специальными добавками (отвердителями) под действием катализаторов, тепла, УФ-света, излучений высокой энергии.

*Блок- и привитая сополимеризация* широко используются для химической модификации полимеров. В отличие от обычных сополимеров блок- и привитые сополимеры включают длинные последовательности (блоки) одинаковых звеньев. В блок-сополимерах эти последовательности образуют линейные цепи:

$$\sim$$
AAA-...-ABBB-...B $\sim$ 

В привитых сополимерах они образуют макромолекулы разветвленного строения. При этом основная цепь построена, например, только из звеньев A, а боковые цепи, образующие разветвления, -только из звеньев B:

## 5.4. Химические реакции, приводящие к уменьшению степени полимеризации

В процессе эксплуатации и переработки полимерные материалы подвергаются совместному воздействию различных факторов - тепла, света, кислорода воздуха, радиации, химических реагентов, механических сил, а также микроорганизмов. При это м протекают различные физические и химические процессы, приводящие к ухудшению физико-механических свойств полимера. Чаще всего ухудшение эксплуатационных характеристик полимеров вызывается разрывом химических связей в основной цепи макромолекулы и уменьшением их молекулярной массы.

Деструкция полимеров - это разрушение макромолекул под действием различных физических и химических агентов. В результате деструкции, как правило, уменьшается молекулярная масса полимера, изменяется его строение, а также физические и механические свойства; полимер становится непригодным для практического использования. Следовательно, этот процесс является нежелательной побочной реакцией при химических превращениях, переработке и эксплуатации полимеров. В то же время реакции деструкции в химии высокомолекулярных соединений играют и положительную роль. Эти реакции используют для получения ценных низкомолекулярных веществ из природных полимеров (например, аминокислот

из белков, глюкозы из крахмала), а также для частичного снижения молекулярной массы полимеров с целью облегчения их переработки.

В зависимости от природы агента, вызывающего разрыв полимерной цепи, различают физическую и химическую деструкцию.

Физическая деструкция осуществляется под действием физических факторов: тепла (термическая деструкция), света (фотохимическая деструкция), ионизирующего излучения (радиационная деструкция), в результате механического разрушения макромолекул при дроблении, истирании (механохимическая деструкция и др.)

*Химическая деструкция* происходит под действием химических реагентов (окисление, гидролиз, ацидолиз, аминолиз и др.), а также под действием ферментов. В зависимости от механизма различают два типа деструкции полимеров: деструкцию по закону случая и цепную деструкцию.

Деструкция по закону случая происходит путем независимых разрывов связей в основной цепи (главным образом, в гетероцепных полимерах- полиамидах, полисахаридах и др.) с образованием макромолекул меньшей длины.

*Цепная деструкция* - это процесс распада полимерной цепи, в котором каждый активный центр радикального или ионного типа, образовавшийся в результате реакции инициирования, вызывает несколько актов разрыва связей в основной цепи. При этом процесс может идти вплоть до образования мономера, выход которого определяется химической природой полимера и условиями деструкции.

Частным случаем деструкции является деполимеризация процесс последовательного отщепления мономерных звеньев OT полимерной сопровождающийся образованием мономера. Деполимеризация с преимущественным образованием мономера характерна для полимеров, содержащих четвертичный атом углерода и имеющих относительно невысокую теплоту полимеризации (50-60 кДж/моль). В таблице 5.1 приведены данные о преимущественном образовании мономерных и олигомерных продуктов термической деструкции.

 Таблица 5.1

 Теплоты полимеризации и состав продуктов термической деструкции

Полимер	Теплота полимеризации, кДж/моль	Продукты деструкции
Полиметилметакрилат	42-55	Мономер (>90%)
Поли-α-метилстирол	40	Мономер (>90%)
Полистирол	72	Мономер (~65%), олигомеры
Полиэтилен	95-105	Мономер (<1%), олигомеры
Полиметилакрилат	84	Мономер (<1%), олигомеры

Для предупреждения нежелательных процессов деструкции в полимер вводят специальные добавки - стабилизаторы. Роль стабилизаторов сводится либо к предотвращению образования свободных радикалов, либо к взаимодействию молекул стабилизатора с растущими радикалами и переводу их в неактивную форму.

В качестве стабилизаторов (антиоксидантов) используют органические соединения, содержащие подвижные атомы водорода (вторичные ароматические амины), замещенные фенолы и т.д.

## Глава 6. СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

#### 6.1. Основные понятия и определения

Механические свойства физических тел, в том числе и полимеров, определяют их отклик на внешнее силовое воздействие. Под действием приложенного напряжения  $\sigma = \frac{F}{S_{\text{п.с.}}}$ , где F – приложенная сила, а  $S_{\text{п.с.}}$  – площадь поперечного сечения образца, физическое тело меняет размеры (деформируется). Величину деформации оценивают как относительное изменение размеров тела. Например, в случае одноосного растяжения деформацию определяют как  $\varepsilon = \frac{l-l_0}{l_0}$ , где l – линейный размер деформированного тела, а  $l_0$  – исходный линейный размер.

Взаимосвязь напряжения и деформации описывается двумя базовыми законами: *для идеально упругих тел* — законом Гука

$$\sigma = E\varepsilon, \tag{6.1}$$

где E — модуль упругости или модуль Юнга.

для идеальных жидкостей – законом Ньютона

$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt},\tag{6.2}$$

где  $\eta$  - вязкость жидкости, а  $\frac{d\varepsilon}{dt}$  - скорость деформации или скорость вязкого течения.

В подавляющем большинстве случаев поведение реальных конденсированных тел, особенно, полимеров, является комбинацией упругости и вязкого течения. Такое поведение обозначают как вязкоупругость, а подобные тела называют вязкоупругими.

Основные механические параметры полимерных материалов, такие как прочность, модуль упругости, пластичность и т.д., в значительной степени зависят от внешних условий эксплуатации — температуры, влажности, скорости деформирования и т.п. Для учета этих факторов введем понятие «физико-механическое поведение полимеров», подразумевая под этим изменение какой-либо механической характеристики материала при изменении какого-либо физического параметра эксплуатации, в первую очередь, температуры.

В основе современного материаловедения лежит тезис о взаимосвязи «структура – свойство». Макроскопические эксплуатационные свойства материала определяются его микроскопической структурой. Или, иными словами, сформировать требуемый комплекс свойств материала можно лишь за счет создания строго определенной микроструктуры.

Для полимеров понятие «структура» значительно шире, чем для низкомолекулярных тел. Молекулярная структура полимера, в первую очередь, определяется цепной природой макромолекулы. Именно это обеспечивает возможность формирования специфической ориентированной анизотропной структуры, что позволяет получать полимерные материалы с рекордными прочностными характеристиками. Конформационная и конфигурационная изомерия макромолекул определяет для полимеров многообразие кристаллических структур и морфологических типов. На процессы структурообразования в полимерах в значительной степени влияют их молекулярно-массовые характеристики и молекулярно-массовое распределение.

В связи с этим, данный раздел посвящен структурному анализу физикомеханического поведения полимеров.

## 6.2. Аморфные полимеры

# 6.2.1. Молекулярно-кинетические основы физико-механического поведения аморфных тел

Макроскопическая деформация физических тел, т.е. макроскопическое изменение их размеров и формы обусловлена взаимными перемещениями микроскопических структурных элементов, составляющих данное тело. Введем понятие «кинетическая единица» - структурный элемент, участвующий в элементарном акте деформации и обладающий колебательными и поступательными степенями свободы. Очевидно, что для низкомолекулярных соединений кинетической единицей является молекула.

При данной температуре T в твердом теле молекулы совершают колебания около положения равновесия. Амплитуда данных колебаний определяется тепловой энергией  $\kappa T$ . При повышении температуры амплитуда колебаний возрастает, и при определенной температуре становится возможным переход молекул из одной потенциальной ямы в другую с преодолением активационного барьера  $E_a$  при условии  $\kappa T \geq E_a$ . Подобный переход представляет собой элементарный акт течения жидкости под действием собственного веса.

Температуру, при которой начинается течение аморфного тела, интерпретируют как температуру текучести  $T_m$ , т.е. температуру перехода из твердого агрегатного состояния в жидкое, либо как температуру стеклования  $T_c$ , т.е. температуру перехода из стеклообразного в вязкотекучее физическое состояние.

Переход кинетической единицы из одной потенциальной ямы в другую, т.е. элементарный акт течения происходит не мгновенно, а требует определенного времени  $\tau$ . В связи с этим, проявление процесса течения определяется соотношением времени наблюдения t и временем поступательного перемещения кинетической единицы  $\tau$ . Если  $t >> \tau$ , то за время наблюдения успевает развиться ярко выраженное течение, и мы воспринимаем данное тело как жидкость, сохраняющую свой объем, но не форму. В противном случае, мы воспринимаем данный объект как твердое тело, сохраняющее и объем, и форму. Например, если наблюдать за куском битума в течение часа, то за этот промежуток времени он полностью сохранит и свой объем и форму, что является признаком твердого тела. Растекание битума при комнатной температуре под действием собственного веса станет заметным лишь при увеличении времени наблюдения до нескольких недель.

Рассмотрим деформационное поведение твердого тела при температуре, много меньшей температуры стеклования или температуры текучести, когда для кинетических единиц термически активированы лишь нескоррелированные колебания около положения равновесия. В этих условиях твердое тело находится под действием двух полей — термического  $\kappa T$  и механического  $\gamma \sigma$ , где  $\gamma$  - коэффициент. Здесь возможны два варианта.

1. Сумма термической и механической энергий меньше величины активационного барьера ( $\kappa T + \gamma \sigma < E_a$ ). Очевидно, в этом случае наблюдается лишь взаимное смещение кинетических единиц относительно положения равновесия, что, однако, приводит к появлению определенной деформации  $\varepsilon$ . При этом механическая работа тратится на преодоление сил взаимодействия между данными кинетическими единицами. При разгрузке кинетические единицы возвращаются в исходное положение

равновесия, что обусловливает обратимый характер упругих деформаций. Подобное деформационное поведение являются упругим и подчиняется закону Гука. Упругие деформации имеют энергетическую природу, т.к. определяются энергетикой межмолекулярного взаимодействия, а мерой упругого сопротивления тела внешним нагрузкам является модуль упругости. По мере роста температуры амплитуда колебаний кинетических единиц увеличивается, межмолекулярное взаимодействие ослабевает, и модуль упругости тела уменьшается.

2. Сумма термической и механической энергий больше величины активационного барьера ( $\kappa T + \gamma \sigma > E_a$ ). В этом случае становятся возможны взаимные смещения кинетических единиц за счет их переходов в соседние потенциальные ямы, т.е., по сути дела, деформации течения, которые для твердых тел носят название пластических деформаций. Пластические деформации необратимы, т.к. при разгрузке кинетические единицы не имеют возможности вернутся в исходные положения. Очевидно, что развитие пластической деформации наблюдается тогда, когда набрана адекватная сумма термической и механической энергий, сопоставимая с величиной активационного барьера ( $\kappa T + \gamma \sigma \sim E_a$ ). По мере роста температуры пластическая деформация реализуется при меньшем напряжении. Эти молекулярно-кинетические закономерности были формализованы Эйрингом (для течения вязких жидкостей) и Александровым (для пластической деформации полимеров) в виде выражения

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_0 \exp\left(\frac{E_a - \gamma \sigma}{kT}\right),\tag{6.3}$$

где  $\dot{\varepsilon}=\frac{d\varepsilon}{dt}$  - скорость течения или скорость пластической деформации,  $\dot{\varepsilon}_0$  - предэкспонента.

Переходы кинетических единиц из одной потенциальной ямы в другую, определяющие пластическую деформацию, происходят не мгновенно, а требуют определенного времени  $\tau$ . Поэтому развитие пластической деформации определяется соотношением времени  $\tau$  и временем деформирования или временем приложения напряжения t. Даже при выполнении условия  $\kappa T + \gamma \sigma > E_a$ , если  $t << \tau$ , пластическая деформация не успевает развиться, и наблюдается чисто упругий отклик материала на внешнее воздействие. Реализуется же пластическая деформация только при условии  $t >> \tau$ .

Взаимосвязь между временем нагружения t и временем поступательного перемещения кинетической единицы  $\tau$  определяется критерием или числом Деборы, введенном в 1962 г. австрийским инженером Рэйнером

$$De = \tau/t. ag{6.4}$$

Материал считается идеально упругим, если  $De \to \infty$ . Для идеальной жидкости  $De \to 0$ . Для вязкоупругих тел (в первую очередь, для полимеров)  $De \sim 1$ .

Таким образом,

- 1. Для низкомолекулярных тел существуют два базовых вида деформаций упругие деформации и деформации течения или пластические деформации.
- 2. Природа упругих обратимых деформаций связана с перемещениями кинетической единицы (молекулы) около положения равновесия. Пластические деформации развиваются за счет поступательных перемещений кинетической единицы с преодолением активационного барьера.

- 3. Переход от упругих деформаций к пластическим определяется температурой и временем нагружения, по мере увеличения которых в аморфном теле начинают превалировать пластические деформации.
- 4. В общем случае, поведение аморфных тел является комбинацией упругих и пластических деформаций. Такое поведение называют вязкоупругим.

## 6.2.2. Молекулярно-кинетические особенности физико-механического поведения аморфных полимеров

В рамках молекулярно-кинетического анализа физико-механического поведения материала первоочередной задачей является определение кинетической единицы. Как отмечено выше, в низкомолекулярных телах кинетической единицей является молекула. В полимерах, вследствие их цепного молекулярного строения, ситуация становится более сложной.

Очевидно, что кинетическими единицами могут служить, собственно, макромолекулы (макромолекулярные клубки), способные перемещаться друг относительно друга. Однако в изолированном макромолекулярном клубке можно выделить кинетические сегменты — минимальные отрезки цепи, способные к поступательным перемещениям, активированным температурой или внешним напряжением.

Таким образом, в отличие от низкомолекулярных тел в полимерах существуют два типа кинетических единиц – кинетический сегмент и макромолекулярный клубок. Рассмотрим следствия из этих особенностей цепного молекулярного строения полимеров.

При приложении внешнего напряжения в полимерах возможно развитие

- универсальной деформации течения за счет перемещения макромолекулярных клубков друг относительно друга или, иными словами за счет смещения их центров масс.
- специфической деформации за счет разворачивания (или, в общем случае, деформации) макромолекулярных клубков, обусловленной только перемещениями сегментов (сегментальной подвижностью), без смещения центров масс макромолекулярных клубков.
- деформации, включающей комбинацию двух вышеуказанных случаев.

Для более подробного молекулярно-кинетического анализа поведения аморфных полимеров привлечем результаты ряда экспериментальных методов исследования.

## 6.2.3. Термомеханический анализ

Принцип данного метода исследования заключается в следующем. При данной температуре T на образец воздействуют постоянным напряжением  $\sigma$  в течение определенного времени t и фиксируют развивающуюся в данных условиях деформацию  $\varepsilon$ . После этого снимают напряжение и повторяют эксперимент при другой температуре. В результате получают термомеханическую кривую — зависимость деформации от температуры.

Для низкомолекулярных веществ типичная термомеханическая кривая приведена на Рис. 6.1.А. Данная кривая характеризуется точкой изгиба, Наблюдаемый при этом переход может быть интерпретирован с двух точек зрения.

Во-первых, с позиций агрегатного состояния вещества это типичный переход из твердого агрегатного состояния в жидкое, который наблюдается при температуре текучести  $T_m$ .

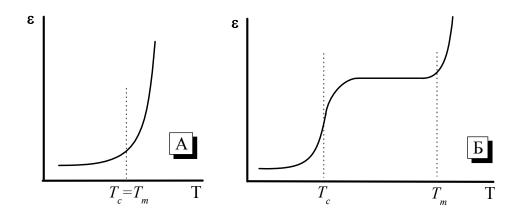


Рис. 6.1. Типичные термомеханические кривые для низкомолекулярного аморфного тела (А) и аморфного полимера (Б).

Во-вторых, с позиций физических (релаксационных) состояний это переход из стеклообразного в вязкотекучее состояние, который происходит при температуре стеклования  $T_c$ .

Для низкомолекулярных тел температура стеклования совпадает с температурой текучести, т.к. молекулярно-кинетическая природа данных переходов едина и связана в «размораживанием» подвижности молекул. При температуре, соответствующей точке перегиба, в данных условиях молекулы приобретают поступательные степени свободы, т.е. возможность перехода из одной потенциальной ямы в другую с преодолением активационного барьера. Это обусловливает развитие в образце деформации течения.

Для аморфного полимера термомеханическая кривая имеет принципиально иной вид (Рис. 6.1.Б). В этом случае  $T_c$  и  $T_m$  не совпадают, и в интервале между ними наблюдается новое физическое высокоэластическое состояние. В этом состоянии аморфные полимеры характеризуются большими (сотни процентов) обратимыми высокоэластическими деформациями.

Анализ полученных экспериментальных данных позволяет предположить, что появление высокоэластического состояния обусловлено переходом от низкомолекулярных тел к полимерам. Для проверки этого предположения предпримем термомеханический анализ полимергомологического ряда, включающего образцы одинаковой цепной, химической структуры с постепенно увеличивающейся молекулярной массой и длиной цепи (Рис.6.2.).

Для образцов с низкой молекулярной массой ( $M_1$  .....  $M_3$ ) наблюдаются только стеклообразное и вязкотекучее состояния, что характерно для типичных низкомолекулярных веществ. Увеличение молекулярной массы от  $M_1$  к  $M_3$  сопровождается повышением температур стеклования и текучести. Дальнейшее увеличение молекулярной массы до  $M_4$ ,  $M_5$  и т.д. приводит в росту  $T_m$  при постоянстве  $T_c$ . При этом температурный интервал высокоэластического состояния закономерно увеличивается.

Таким образом, появление высокоэластического состояния наблюдается, когда длина цепной молекулы достигает определенной критической величины.

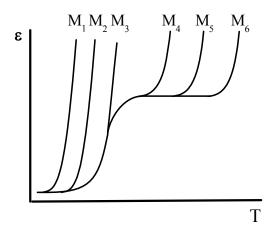


Рис. 6.2. Термомеханические кривые для представителей полимергомологического ряда с молекулярными массами  $M_1 < M_2 < ... < M_6$ .

С точки зрения молекулярно-кинетической теории полученные результаты можно объяснить следующим образом.

При  $T < T_c$  в аморфных полимерах «заморожена» подвижность обеих кинетических единиц - сегментов и макромолекулярных клубков. При  $T = T_c$  происходит термическая активация сегментальной подвижности. Иными словами, высокоэластическая деформация определяется деформацией макромолекулярного клубка за счет поступательных перемещений составляющих его кинетических сегментов. При этом подвижность самих макромолекулярных клубков в данных условиях «заморожена». При  $T > T_m$  подвижность макромолекулярных клубков термически активирована, в результате чего развиваются деформация течения за счет поступательных перемещения клубков друг относительно друга.

С этой точки зрения, критическая длина цепи, начиная с которой проявляется высокоэластическое состояние, сопоставима с длиной сегмента. Дальнейший рост длины цепи приводит лишь к увеличению в ней количества сегментов. Очевидно, что при этом не наблюдается рост  $T_c$ , при которой происходит термическая активация подвижности отдельного кинетического сегмента.

Рост длины цепи сопровождается заметным увеличением размера макромолекулярного клубка. В результате, активационный барьер, контролирующий поступательные перемещения макромолекулярных клубков повышается, развитие деформации течения требует более высоких температур, и  $T_m$  закономерно растет.

Таким образом, результаты термомеханического анализа свидетельствуют, что в отличие от низкомолекулярных аморфных тел для аморфных полимеров наблюдаются три физических состояния — стеклообразное, высокоэластическое и вязкотекучее. Рассмотрим физико-механическое поведение аморфных полимеров во всех этих состояниях, начиная с высокоэластического состояния как состояния специфического для полимерных веществ.

## 6.2.4. Физико-механическое поведение аморфных полимеров в высокоэластическом состоянии

Высокоэластическое состояние аморфных полимеров реализуется в интервале температур  $T_c \div T_m$ . Полимеры в высокоэластическом состоянии называют каучуками или эластомерами. Отличительной особенностью каучуков является способность к огромным (сотни процентов) обратимым высокоэластическим деформациям. Молекулярно-кинетическая природа такого поведения связана с деформацией макромолекулярных клубков за счет сегментальной подвижности, что является следствием цепной химической структуры полимеров. Рассмотрим более подробно особенности этих явлений.

#### Высокоэластичность

В первом приближении, определим эластичность (или упругость) как способность к обратимым деформациям, т.е. способность деформированного тела полностью восстанавливать исходные размеры и форму после снятия нагрузки. В общем, такое поведение характерно для двух групп физических тел – кристаллов и газов.

Для объяснения природы упругости кристаллов могут быть применены выше упомянутые молекулярно-кинетические соображения.

В кристаллической решетке структурные элементы (молекулы, атомы или ионы) находятся в потенциальных ямах, причем расстояние между данными структурными элементами определяется компенсацией сил притяжения и отталкивания. Под действием внешнего напряжения макроскопическая деформация кристалла определяется смещением структурных элементов из положения равновесия. При этом приложенная механическая энергия тратится на работу против сил межмолекулярного, межатомного или межионного взаимодействия. При разгрузке молекулы, атомы или ионы возвращаются в исходные равновесные положения (потенциальные ямы), обеспечивая макроскопическое восстановление исходных размеров и формы данного тела.

Таким образом, для кристаллов обратимость деформации имеет ярко выраженную энергетическую природу. Упругое поведение кристаллов подчиняется закону Гука, а их упругое сопротивление количественно описывается модулем упругости. Отметим, что гуковская упругость кристаллов наблюдается лишь при очень малых деформациях, не превышающих десятых долей процента.

Сжатие (деформация) газа сопровождается уменьшением его объема и ростом давления. При разгрузке газ стремится принять исходный объем, демонстрируя обратимость деформации. Однако в отличие от кристаллов это поведение обусловлено не энергетикой взаимодействия между молекулами газа, а их тепловым движением. Иными словами, упругость газа имеет ярко выраженную кинетическую природу.

Разница в природе гуковской упругости кристаллов и упругости газа четко проявляется при изучении влияния температуры на механический отклик данных тел. В случае кристаллов рост температуры приводит к увеличению колебаний молекул, атомов или ионов около положения равновесия, и, как результат, к ослаблению энергии взаимодействий между этими структурными элементами. Вследствие этого, упругое сопротивление кристалла и его модуль упругости уменьшаются. Для газов повышение температуры сопровождается увеличением интенсивности теплового движения молекул и закономерным ростом упругого сопротивления внешнему воздействию. Таким образом, модуль упругости газа при нагреве растет.

Разница в природе упругости кристаллов и газов определяет разницу тепловых эффектов, сопровождающих упругую деформацию и восстановление данных физических тел.

В случае кристаллов упругая деформация характеризуется эндотермическим эффектом, и в процессе нагружения образец кристалла охлаждается. Обратимое восстановление кристалла при снятии нагрузки сопровождается нагревом образца, т.е. экзотермическим эффектом. Для газов поведение прямо противоположно.

Обсудим природу упругости с позиций термодинамики.

Если работа совершается над системой, изменение внутренней энергии dU есть сумма тепла, подведенного к системе, dQ и работы, совершаемой над системой, dA

$$dU = dQ + dA. (6.5)$$

При этом

$$dQ = TdS$$
,

$$dA = fdl - pdV, (6.6)$$

где dS — изменение энтропии, f — внешняя сила, dl — изменение линейного размера деформируемого тела, p — внешне давление, dV — изменение объема деформируемого тела.

При изотермической упругой деформации твердого тела вклад члена pdV в выражении (6.6) пренебрежимо мал по сравнению с членом fdl. Например, при деформации каучуков вклад члена pdV в общую работу в  $10^3 \div 10^4$  меньше, чем вклад члена fdl. Пренебрегая членом pdV, запишем

$$fdl = dU - TdS (6.7)$$

После дифференцирования

$$f = \left(\frac{\partial U}{\partial I}\right)_{T,V} - T\left(\frac{\partial S}{\partial I}\right)_{T,V} \tag{6.8}$$

или

$$f = f_U + f_S \tag{6.9}$$

где 
$$f_u = \left(\frac{\partial U}{\partial I}\right)_{T,V}$$
 и  $f_S = -T\left(\frac{\partial S}{\partial I}\right)_{T,V}$ .

Для изотермического сжатия газов работа, совершаемая над системой, выражается как dA = -pdV, и внешнее давление может быть записано

$$p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T} - T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T} \tag{6.10}$$

или

$$p = p_U + p_S \tag{6.11}$$
 где  $p_u = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$  и  $p_S = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ .

Таким образом, термодинамический анализ предсказывает существование двух составляющих внешней нагрузки, вызывающей упругую деформацию — силу или давление, приводящие к изменению внутренней энергии ( $f_U$  or  $p_U$ ) и энтропии ( $f_S$  or  $p_S$ ).

В случае идеального кристалла его упругий отклик контролируется энергией взаимодействия между молекулами, атомами или ионами без заметных перемещений данных структурных элементов друг относительно друга. В результате,  $f_S \to 0$  и идеальная гуковская упругость связана только с изменением внутренней энергии тела. В противоположность этому, при сжатии идеального газа изменение межмолекулярного взаимодействия не наблюдается ( $p_U \to 0$ ), и упругий отклик полностью определяется перестановками молекул в результате их теплового движения. С этой точки зрения, упругость газа имеет ярко выраженную энтропийную природу.

Для изолированного макромолекулярного клубка взаимодействия между его фрагментами практически отсутствуют, а его деформация (растяжение или сжатие) определяется взаимными перегруппировками кинетических сегментов. В этом случае, следует ожидать, что деформация макромолекулярного клубка сопровождается изменением не его внутренней энергии ( $f_U \rightarrow 0$ ), а изменением энтропии аналогично поведению газов.

Согласно уравнению Больцмана энтропия системы выражается как

$$S = k \ln \Omega \tag{6.12}$$

где k — константа Больцмана, а  $\Omega$  - термодинамическая вероятность, т.е. количество перестановок кинетических единиц, возможных в данных условиях. В применении в макромолекулярному клубку термодинамическая вероятность представляет собой количество конформаций, разрешенных за счет сегментальной подвижности. Иными словами, уравнение Больцмана позволяет связать макроскопический термодинамический параметр (энтропию) с набором разрешенных микроскопических конформаций данного макромолекулярного клубка.

В равновесных условиях макромолекулярный клубок имеет средний размер, который обычно оценивают как среднеквадратичное расстояние между его концами  $\sqrt{h^2}_{0}$ . Этот размер или, в общем случае, это состояние макромолекулярного клубка соответствует максимальному количеству возможных перестановок кинетических сегментов (конформаций), максимуму термодинамической вероятности и, как результат, максимуму энтропии. Иными словами, данных макромолекулярный клубок принимает наиболее выгодное с термодинамической точки наиболее состояние или выгодный размер. Попытаемся среднеквадратичное расстояние между концами макромолекулярного клубка с его термодинамической вероятностью.

Представим макромолекулярный клубок как последовательность N сегментов длиной Z. В данном случае, поведение макромолекулярного клубка может быть описано в рамках модели свободно-сочлененной цепи со среднеквадратичным расстоянием между ее концами  $\sqrt{h^2} = \sqrt{N}Z$  (см. раздел 1.3). Каждое состояние или каждая

конформация макромолекулярного клубка, характеризующиеся определенным размером  $\sqrt{h^2}$  , связаны с термодинамической вероятностью распределением Гаусса

$$\Omega = \frac{b^3}{\pi^{3/2}} e^{-b^2 h^2},\tag{6.13}$$

где b – константа. Для свободно-сочлененной цепи  $b^2 = \frac{3}{2} \frac{1}{NZ^2}$ .

Типичное Гауссово распределение показано на Рис. 6.3. С увеличением расстояния между концами цепи термодинамическая вероятность, а, следовательно, и энтропии проходят через максимум. Положение максимума соответствует наиболее вероятному с термодинамической точки зрения состоянию или размеру макромолекулярного клубка, характеризующемуся максимумом энтропии. Именно это состояние принимает изолированный макромолекулярный клубок в равновесных условиях.

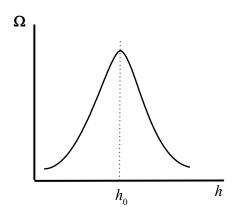


Рис. 6.3. Типичное гауссово распределение расстояний между концами цепи.

Количественно наиболее вероятный размер выражается через параметры макромолекулярного клубка как

$$h_0 = \frac{1}{h} = \left(\frac{2N}{3}\right)^{1/2} Z. \tag{6.14}$$

С учетом выражения (6.12) и (6.13) запишем

$$S = c - kb^2h^2, (6.15)$$

где c — константа.

При деформации (растяжении или сжатии) макромолекулярного клубка, т.е. при увеличении или уменьшении расстояния между его концами термодинамическая вероятность и, следовательно, энтропия снижаются (Рис. 6.3). В условиях деформации невыгодное снижение энтропии компенсируется приложенной механической энергией. При снятии нагрузки деформированный макромолекулярный клубок возвращается в состояние, соответствующее максимуму термодинамической вероятности и энтропии,

принимая исходный наиболее вероятный размер  $\sqrt{h^2}_0$ . Иными словами, деформация макромолекулярного клубка имеет обратимый характер, и движущей силой этого является энтропийный фактор.

С учетом выражения (6.8) запишем

$$f = -T\left(\frac{\partial S}{\partial h}\right)_T = 2kTb^2h. \tag{6.16}$$

Подстановка величины наиболее вероятного расстояния между концами цепи дает

$$f = \frac{2kT}{h_0} \frac{h}{h_0} \tag{6.17}$$

Аналогично закону Гука полученное выражение предсказывает линейную зависимость между приложенной силой f и деформацией  $h/h_0$  с коэффициентом пропорциональности  $\frac{2kT}{h_0}$ . Данный коэффициент может быть рассмотрен как модуль упругости макромолекулярного клубка и записан как

$$E = \frac{\sqrt{2}\sqrt{3}k}{\sqrt{N}Z}T. \tag{6.18}$$

Приведенный термодинамический и статистический анализ поведения изолированного макромолекулярного клубка позволяет сделать следующие выводы относительно молекулярного механизма высокоэластической деформации:

- 1. Деформация (растяжение или сжатие) изолированного макромолекулярного клубка сопровождается возмущением его равновесного термодинамического состояния за счет уменьшения энтропии;
- 2. При деформации потеря энтропии компенсируется приложенной механической энергией;
- 3. При снятии нагрузки деформированный макромолекулярный клубок возвращается в равновесное состояние, характеризующееся максимумом энтропии. Как результат, наблюдается полное восстановление исходных размеров клубка, что определяет обратимый характер деформации;
- 4. Движущей силой обратимости деформации является энтропийный фактор как следствие цепной химической природы полимеров;
- 5. Модуль упругости макромолекулы обратно пропорционален ее длине и прямо пропорционален температуре.

Попытаемся применить закономерности, полученные в случае изолированного макромолекулярного клубка, для объяснения высокоэластичности реальных каучуков.

Очевидно, что в реальном каучуке макромолекулы не изолированы. Макромолекулярные клубки взаимопроникают друг в друга, что приводит к возникновению взаимодействия между отдельными фрагментами макромолекул. В этом смысле, поведение макромолекулярного клубка в каучуке заметно отличается от поведения рассмотренного выше изолированного макромолекулярного клубка, для которого взаимодействие между отдельными фрагментами практически отсутствуют. В

частности, энергетические взаимодействия, имеющие место в реальном материале, в значительной степени ограничивают сегментальную подвижность.

Однако, согласно Флори, даже в этом случае поведение отдельного макромолекулярного клубка качественно аналогично поведению изолированного клубка. Это позволяет применить выведенные выше теоретические закономерности для описания высокоэластичности реального каучука. Для подтверждения этого заключения рассмотрим следующие экспериментальные данные.

- 1. Теоретическое заключение относительно энтропийной природы высокоэластичности предсказывает понижение модуля упругости каучука по мере увеличения длины цепи (выражение 6.18), что и наблюдается экспериментально. Так, для типичных эластомеров модуль упругости чрезвычайно мал и составляет величины  $(2\div3)\times10^{-4}$  ГПа, что сопоставимо с модулем упругости газа.
- 2. При нагреве модуль упругости каучуков растет, что полностью соответствует теории высокоэластичности (выражение 6.18).
- 3. Для каучуков вклад энтропийной  $f_S$  и энергетической  $f_U$  компоненты во внешнюю силу f (выражение 6.9) может быть легко оценен из экспериментальной кривой растяжения. В общем случае, для данных материалов вклад энтропийной компоненты составляет  $85 \div 95$  %, что подтверждает энтропийную природу высокоэластической деформации.
- 4. Деформация каучука сопровождается экзотермическим эффектом, а восстановление деформированного каучука эндотермическим эффектом аналогично поведению газа и прямо противоположно поведению гуковских упругих тел.

Таким образом, приведенные экспериментальные оценки подтверждают теоретический механизм и энтропийную природу высокоэластичности.

#### Вязкоупругие свойства каучуков

Для более подробного анализа физико-механического поведения каучуков рассмотрим результаты двух экспериментальных методов исследования — релаксации напряжения и релаксации деформации (ползучести).

Релаксация – это процесс перехода физического тела или, в общем случае, системы из неравновесного в равновесное состояние. Экспериментально для изучения строят зависимости того или иного релаксационного поведения параметра релаксирующей Экспериментально наблюдаемая, системы OT времени. макроскопическая определяется перегруппировками релаксация системы составляющих систему кинетических единиц.

В эксперименте по *релаксации напряжения* при данной температуре образец каучука мгновенно деформируют до заданной величины деформации  $\varepsilon$ , сохраняя ее постоянной в течение всего эксперимента. Регистрируют зависимость возникающего в полимере напряжения  $\sigma$  от времени. Для линейного, несшитого каучука с течением времени напряжение снижается до нуля (Рис. 6.4).

В случае экспоненциальной релаксации текущее напряжение  $\sigma_t$  может быть выражено как

$$\sigma_t = \sigma_0 e^{-\frac{t}{\tau}},\tag{6.19}$$

где  $\sigma_0$  — начальное напряжение, возникающее в результате мгновенной деформации полимера,  $\tau$  - время релаксации.

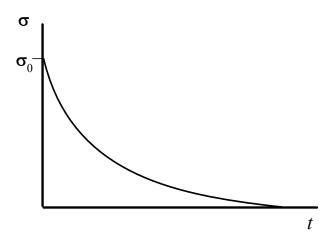


Рис. 6.4. Типичная кривая релаксации напряжения для линейного каучука

Согласно выражению (6.19) полная макроскопическая релаксация системы наблюдается при условии  $t=\tau$ . Отсюда следует формальное определение времени релаксации как времени, в течение которого начальное напряжение уменьшается в e раз

$$(\sigma_t = \frac{\sigma_0}{e}).$$

Влияние температуры на время релаксации описывает выражение

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E_a}{RT}}, \tag{6.20}$$

где  $E_a$  – энергия активации релаксации,  $\tau_0$  – предэкспонента.

Таким образом, при увеличении температуры время релаксации снижается.

С молекулярно-кинетических позиций макроскопическая релаксация, экспериментально фиксируемая по снижению напряжения в образце каучука, обусловлена взаимными перемещениями микроскопических кинетических единиц — сегментов и макромолекулярных клубков. В условиях эксперимента каждый сегмент и каждый макромолекулярный клубок стремятся «отрелаксировать», т.е. перейти в наиболее равновесное состояние. Для индивидуальной сегмента или индивидуального макромолекулярного клубка эти переходы протекают не мгновенно, а требуют определенного времени, которое следует рассматривать как время релаксации данного сегмента и время релаксации данного макромолекулярного клубка -  $\tau_c$  и  $\tau_{MK}$ , соответственно.

В реальном материале каждый сегмент и каждый макромолекулярный клубок имеют разное окружение, что определяет наличие набора (спектра) времен релаксации сегментов и спектра времен релаксации макромолекулярных клубков. В связи с этим, экспериментальная зависимость напряжения от времени (Рис. 6.4) описывается не моноэкспонентой типа выражения (6.19), а непрерывным набором экспонент, каждая из которых соответствует релаксации той или иной кинетической единице.

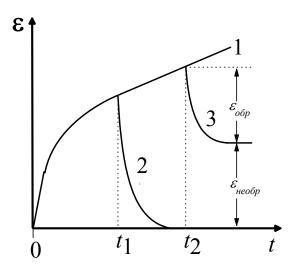


Рис. 6.5. Типичная кривая ползучести для линейного каучука

В эксперименте по *ползучести* или *релаксации деформации* при данной температуре образец каучука мгновенно нагружают до заданной величины напряжения  $\sigma$ , сохраняя ее постоянной в течение всего эксперимента. Регистрируют зависимость возникающей в полимере деформации  $\varepsilon$  от времени. Для линейного, несшитого каучука типичная кривая ползучести показана на Рис. 6.5 (кривая 1).

Начальная область кривой ползучести характеризуется линейной зависимостью деформации от времени. Далее наблюдается отклонение от линейности с последующим выходом опять на линейный участок.

Усложним эксперимент следующим образом. Продеформируем образец каучука в течение времени  $t_1$ , после чего снимем напряжение.

Деформированный каучук стремится вернуться в исходное состояние, и заданная деформация постепенно снижается (кривая 2, Рис. 6.5). В этом случае наблюдается полное и обратимое восстановление деформации до нулевого значения, однако, этот процесс требует определенного времени.

Увеличение времени нагружения до величины  $t_2$  коренным образом меняет картину восстановления деформации после разгрузки (кривая 3, Рис. 6.5). В этом случае, полного восстановления деформации не происходит, и заданная деформация включает две компоненты – обратимую ( $\varepsilon_{oбp}$ ) и необратимую ( $\varepsilon_{neoбp}$ ). Дальнейшее увеличение времени нагружения и деформации сопровождается ростом вклада необратимой составляющей в общую деформацию.

Таким образом, в общем случае, в условиях эксперимента деформация  $\varepsilon$  может быть представлена как сумма двух компонент:  $\varepsilon = \varepsilon_{o\delta p} + \varepsilon_{neo\delta p}$ , причем появление и рост необратимой компоненты определяется временем нагружения. Молекулярнокинетическая картина наблюдаемого поведения может быть представлена следующим образом.

Каждый момент времени постоянно действующее напряжение «выводит» образец каучука из состояния равновесия, и каждый момент времени полимер стремится перейти в равновесное состояние. Это достигается за счет последовательных

переходов кинетических единиц из одной потенциальной ямы в другую с преодолением активационного барьера. В сумме данные поступательные перемещения микроскопических кинетических единиц определяют развитие макроскопической деформации материала. Иными словами, макроскопическая деформация является результатом непрерывной последовательности элементарных релаксационных процессов с участием сегментов и макромолекулярных клубков, причем кинетика этих процессов определяется временами релаксации указанных кинетических единиц. Для простоты будем рассматривать усредненное время релаксации сегмента  $\overline{\tau_c}$  и усредненное время релаксации макромолекулярного клубка  $\overline{\tau_{_{MK}}}$ . Очевидно, что  $\overline{\tau_c} <<\overline{\tau_{_{_{MK}}}}$ . С этой точки зрения, физико-механическое поведение каучука определяется соотношением времени нагружения t и усредненных времен релаксации кинетических единиц.

В условиях эксперимента по ползучести (Рис. 6.5)  $\overline{\tau_c} < t_1 < \overline{\tau_{_{MK}}}$  . За это время сегменты успевают переместиться относительно друг друга, определяя развитие высокоэластической деформации за счет разворачивания макромолекулярных клубков. При этом, сами клубки остаются на месте, т.к. времени для их взаимного перемещения недостаточно. После снятия нагрузки деформированные клубки закономерно принимают исходные размеры, обусловливая наблюдаемую обратимость деформации. Время нагружения  $t_2$  больше, чем  $\tau_c$  и  $\tau_{_{MK}}$  . За это время макромолекулярные клубки успевают и развернуться, и переместиться относительно друг друга. Как и в снятия наблюдается обратимая предыдущем случае, после нагрузки высокоэластическая составляющая деформации. Однако взаимное перемещение макромолекулярных клубков (или их течение) необратимо. Как результат, появляется необратимая компонента макроскопической деформации, вклад которой увеличивается времени нагружения. Именно сосуществование обратимой (высокоэластичность или упругость) и необратимой (вязкое течение) составляющих деформации и определяет вязкоупругое поведение каучуков. Молекулярнокинетический механизм вязкоупругости служит основой производства современных каучуков или эластомеров с требуемым комплексом свойств. Неотъемлемой стадией технологического процесса является сшивание или вулканизация.

#### Физико-механическое поведение сшитых каучуков

В первую очередь, от каучуков требуется полная обратимость деформации. Появление и накопление необратимой составляющей, связанной с течением макромолекулярных клубков, означает с потребительских позиций потерю стабильности материала, что делает невозможным его использование.

Для решения этой проблемы применяют редкую сшивку макромолекул (вулканизацию) с использованием определенных химических реагентов (см. раздел 5.3). В результате, макромолекулярные клубки теряют способность к перемещениям друг относительно друга, и деформация развивается только за счет сегментальной подвижности участков макромолекул между узлами сшивки. Таким образом удается полностью исключить вязкое течение макромолекулярных клубков, сохранив при этом высокоэластичность материала.

Подобная химическая модификация приводит к вырождению вязкотекучего состояния полимера, и высокоэластическое состояние реализуется в интервале температур от температуры стеклования до температуры термического разложения материала.

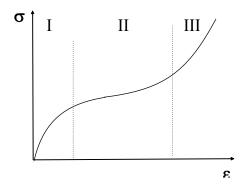


Рис. 6.6. Типичная кривая растяжения каучука

В условиях эксперимента по релаксации напряжения сшитый каучук релаксирует лишь до определенной величины напряжения, а при испытании на ползучесть демонстрирует только высокоэластические обратимые деформации.

## Динамометрия каучуков

В динамометрическом методе исследования материал деформируют с постоянной скоростью (  $\frac{d\varepsilon}{dt} = const$  ). В результате получают динамометрическую кривую - зависимость напряжения от деформации. Для каучука типичная динамометрическая кривая растяжения приведена на Рис. 6.6.

На данной кривой можно выделить три участка, различающиеся по величине производной  $\frac{d\sigma}{d\varepsilon}$ , которая характеризует сопротивление материала внешнему воздействию. Для объяснения наблюдаемого поведения привлечем следующую модель структуры каучука.

Согласно современным представлениям структура каучука представляет собой взаимопроникающие макромолекулярные клубки. При этом, отдельные фрагменты макромолекул взаимодействуют между собой, образуя физические флуктуационные «узлы». Иными словами, структуру каучука можно представить как флуктуационную физическую сетку, в которой физические узлы связаны между собой «проходными», свободными отрезками макроцепей. Для количественной оценки стабильности флуктуационной сетки используют время «оседлой» жизни сегмента, т.е. время его колебания около положения равновесия без поступательного движения. В проходных цепях время «оседлой» жизни сегмента составляет  $10^{-6} \div 10^{-4}$  сек., а внутри узла  $-10 \div 10^4$  сек.

Первый участок динамометрической кривой (Рис. 6.6) соответствует деформированию физической сетки. Деформация подобного структурированного материал требует значительного напряжения, и производная  $\frac{d\sigma}{d\varepsilon}$  имеет высокую величину. При переходе ко второму участку наблюдается механически активированное разрушение данной структуры, сопротивление материала внешнему воздействию снижается, и деформация развивается при небольшом приросте напряжения. В области перехода к третьему участку происходит *ориентация* каучука вдоль оси деформации за счет параллельной укладки выпрямленных макроцепей. Деформация ориентированной структуры требует значительного усилия, в результате чего величина  $\frac{d\sigma}{d\varepsilon}$  вновь начинает заметно расти.

Для дальнейшего исследования физико-механических свойств каучуков наиболее интересно поведение материала на первом участке динамометрической кривой. В этом интервале деформаций не изменяются активационные параметры деформационных процессов, и этот участок обозначают как область линейной вязкоупругости.

## Гистерезисные явления в каучуках

Для более детального понимания деформационных и релаксационных процессов, протекающих в каучуках, рассмотрим их поведение в условиях циклического деформирования, ограничиваясь, при этом, областью линейной вязкоупругости.

При циклических испытаниях образец каучука растягивают с постоянной скоростью до определенной величины деформации или напряжения, после чего с той же скоростью проводят разгрузку (сокращение) до достижения нулевой величины напряжения.

На Рис. 6.7А показана типичная диаграмма «растяжение-сокращение» для линейного, несшитого каучука. При разгрузке до нулевого значения напряжения часть заданной деформации обратимо восстанавливается, однако, разгруженный образец характеризуется значительной величиной необратимой деформации. Как обсуждалось выше, обратимая составляющая деформации определяется высокоэластичностью каучука в результате сегментальной подвижности. Необратимая составляющая связана с вязким течением макромолекулярных клубков. При этом кривые растяжения и сокращения не совпадают, что приводит к появлению петли гистерезиса.

Сшивание каучука полностью предотвращает вязкое течение макромолекулярных клубков, в результате чего разгрузка сшитого полимера сопровождается обнулением заданной деформации и полным восстановлением исходного размера (Рис. 6.7Б). Однако, как и в предыдущем случае, циклическая деформаця характеризуется заметным гистерезисом.

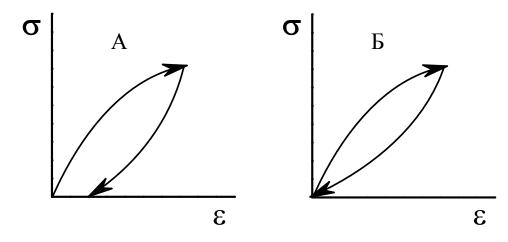
Для сравнения на Рис. 6.7В приведена диаграмма «растяжение-сокращение» для идеально упругого гуковского тела. В этом случае, гистерезис полностью отсутствует.

Таким образом, истинная упругость характеризуется и геометрической обратимостью деформации (полное восстановление исходного размера), и ее термодинамической обратимостью (прямой и обратный процессы проходят через одни и те же промежуточные состояния). Сшитый же каучук демонстрирует лишь геометрическую обратимость деформации, т.е. не является истинно упругим телом. Линейный каучук не проявляет ни геометрической, ни термодинамической обратимости. Рассмотрим более подробно поведение сшитого каучука (Рис. 6.7Б).

Площадь под кривой растяжения S может быть оценена как  $S=\int\limits_0^\varepsilon \sigma d\varepsilon$  . При этом,

$$\sigma d\varepsilon = \frac{f}{S_{n.c.}} \frac{dl}{l_0} = \frac{f dl}{V} = \frac{A_{\partial}}{V},$$

где f — сила,  $S_{n.c.}$  — площадь поперечного сечения образца, V — начальный объем образца,  $A_{\partial}$  — работа деформации.



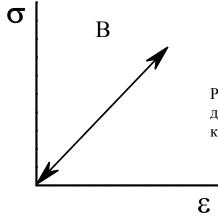


Рис. 6.7. Циклы «растяжение-сокращение» для линейного каучука (A), сшитого каучука (Б) и идеально упругого тела (В)

Таким образом, с физической точки зрения площадь под кривой растяжения представляет собой работу растяжения на единицу объема образца.

Площадь под кривой сокращения характеризует часть затраченной работы  $A_{ynp}$ , которую обратимо (упруго) возвращает физическое тело при разгрузке. В случае гуковского, истиной упругого тела затраченная на деформацию работа полностью возвращается при сокращении (Рис. 6.7В). При этом, для сшитого каучука упруго возвращается лишь часть затраченной работы, а площадь петли гистерезиса характеризует часть затраченной работы, которая необратимо «потеряна» при циклическом испытании,  $A_n$ . Подобные механические потери количественно оценивают

по коэффициенту механических потерь 
$$\chi = \frac{A_n}{A_o}$$
.

Природа механических потерь при циклическом испытании сшитого каучука связана с молекулярным механизмом его деформации. В сшитом каучуке кинетической единицей являются сегменты, и деформация развивается за счет их взаимного поступательного перемещения. При перемещении сегментов возникает внутреннее трение, в результате чего часть механической работы рассеивается в виде тепла. Этим и обусловлена потеря части затраченной механической работы. В противоположность этому, упругая деформация гуковского тела определяется отклонением кинетических единиц от положения равновесия без реализации поступательных перемещений. Как результат, внутреннего трения не возникает, механические потери не наблюдаются и гистерезис отсутствует.

Отметим, что наличие гистерезиса является признаком неравновесности процесса деформации, а площадь петли гистерезиса и величина коэффициента механических потерь служат количественной мерой неравновесности. В равновесных процессах, например, в случае деформации идеально упругого тела в каждый момент времени система достигает равновесия и гистерезис отсутствует.

Итак, в общем случае, затраченная на деформацию работа может быть представлена как сумма двух составляющих:  $A_{\partial} = A_{ynp} + A_n$ . При этом,  $A_{ynp}$  характеризует упругую компоненту работы, а  $A_n$  — компоненту, связанную с поступательными перемещениями кинетических единиц или их вязким течением. Сосуществование этих компонент является отличительной чертой вязкоупругого тела. Иными словами, несмотря на геометрическую обратимость деформации, сшитый каучук является вязкоупругим телом.

Таким образом, признаками вязкоупругости являются сосуществование обратимой и необратимой составляющих деформации и/или сосуществование упругой и вязкотекучей компонент механической работы, причем последнее напрямую связано с гистерезисными явлениями при циклическом нагружении.

Рассмотренные особенности циклического нагружения, связанные с проявлением гистерезисных явлений, чрезвычайно важны и с практической точки зрения. В реальных условиях эксплуатации различные материалы, в том числе, и каучуки подвергаются периодическим или циклическим нагрузками. Ярким примером такой ситуации служит использование автомобильных покрышек, которые при движении автомобиля испытывают непрерывно повторяющиеся циклы «нагрузкаразгрузка».

Для более детального анализа гистерезисных явлений привлечем результаты механического динамического анализа сшитых каучуков.

#### Динамический механический анализ

В этом методе механических испытаний образец подвергают синусоидально меняющимся деформации или напряжения.

Если синусоидально меняющаяся деформация

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t$$

приложена к идеально упругому, гуковскому телу, то согласно закону Гука результирующее напряжение выражается как

$$\sigma = E\varepsilon = E\varepsilon_0 \sin \omega t = \sigma_0 \sin \omega t.$$

Это означает отсутствие сдвига фаз между приложенной деформацией и результирующим напряжением. Иными словами, упругое тело мгновенно реагирует на внешнее воздействие.

Если синусоидально меняющееся напряжение

$$\sigma = \sigma_0 \sin \omega t$$

приложено к идеальной жидкости, то согласно закону Ньютона результирующая деформация выражается как

$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt} \Rightarrow \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\sigma_0 \sin \omega t}{\eta}.$$

После интегрирования получаем

$$arepsilon = arepsilon_0 \sin\!\left(\omega t - rac{\pi}{2}
ight),$$
 где  $arepsilon_0 = \sigma_0 \, / \, (\eta \omega).$ 

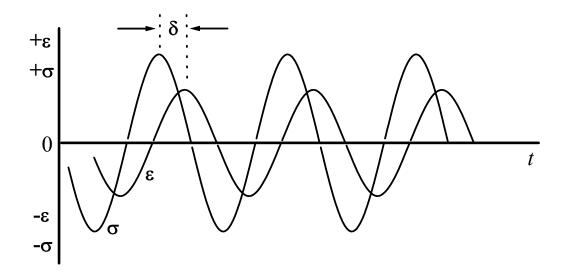


Рис. 6.8. Синусоиды напряжения и деформации для вязкоупругого тела при циклических испытаниях.

Следовательно, для ньютоновской жидкости результирующая деформация отстает от приложенного напряжения на угол сдвига фаз, равный  $\pi/2$ .

Физико-механическое поведение вязкоупругого тела характеризуется комбинацией упругого и вязкотекучего откликов. Разумно предположить, что в случае приложения синусоидально меняющейся деформации

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t$$

результирующее напряжение будет отставать на угол сдвига  $0 < \delta < \pi / 2$ 

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t - \delta).$$

Схематически эта ситуация представлена на Рис. 6.8.

В декартовых координатах синусоидально меняющуюся деформацию можно представить как вращение вектора деформации вокруг нуля с угловой частотой  $\omega$  (Рис. 6.9). В этом случае, сдвиг между приложенной деформацией и результирующим напряжением выражается как угол  $\delta$  между векторами деформации и напряжения.

Разобьем вектор результирующего напряжения на две составляющие:  $\sigma'$ , которая находится в фазе с деформацией, и  $\sigma''$ , нормальной к деформации. Тогда, результирующее напряжение может быть представлено как сумма действительной и мнимой компонент  $\sigma^* = \sigma' + \sigma'' i$ . Нормируя напряжение на величину деформации, получаем

$$\frac{\sigma^*}{\varepsilon} = \frac{\sigma'}{\varepsilon} + \frac{\sigma''}{\varepsilon}i \Longrightarrow E^* = E' + E''i$$

где  $E^*$  - комплексный модуль, E' – модуль упругости или модуль накопления, E'' – модуль потерь.

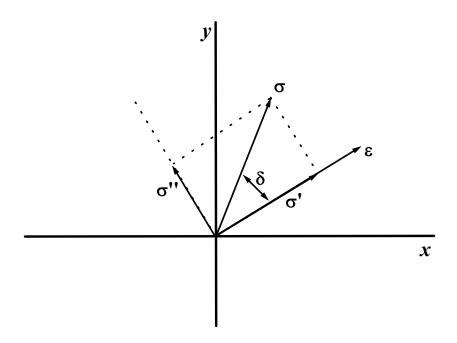


Рис. 6.9. Синусоидальное изменение приложенной деформации и результирующего напряжения в декартовых координатах.

Модуль упругости или модуль накопления E' характеризует часть механической работы, которая накапливается в образце в виде упругой энергии и обратимо возвращается при разгрузке. Модуль потерь E'' описывает часть механической работы, которая необратимо рассевается в каждом цикле в виде тепла. Их отношение носит название тангенса угла механических потерь  $tg\delta = \sigma'' / \sigma' = E'' / E'$ .

На Рис.6.10 приведены типичные зависимости E' и  $tg\delta$  от частоты воздействия при постоянной температуре испытания сшитого каучука. По мере увеличения частоты наблюдается резкое увеличение модуля упругости, тогда как частотная зависимость тангенса угла механических потерь проходит через максимум. Иными словами, в окрестности определенной частоты  $\omega^*$  повышение упругости материала сопровождается максимальными потерями механической энергии за счет ее диссипации в виде тепла.

В рамках молекулярно-кинетической теории, кинетической единицей, отвечающей за деформацию сшитого каучука, является сегмент. Постоянство температуры испытания означает постоянство температурно-зависимого усредненного времени релаксации сегментов  $\overline{\tau_c}$ . Увеличение частоты воздействия  $\omega$  ведет к уменьшению времени воздействия t.

При малых частотах  $t >> \overline{\tau_c}$ . В этих условиях сегменты успевают поступательно перемещаться друг относительно друга, и деформация развивается в соответствие с энтропийной природой высокоэластичности. В этом состоянии модуль упругости каучука имеет невысокие величины, внутреннее трение невелико, процесс деформации близок к равновесности, что определяет небольшие механические потери.

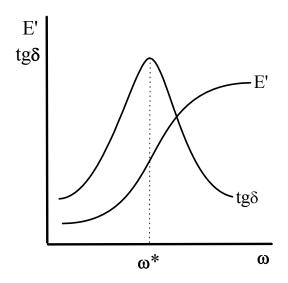


Рис. 6.10. Зависимость модуля упругости E и тангенса угла механических потерь  $tg\delta$  от частоты воздействия.

При больших частотах  $t << \overline{\tau_c}$ . В этом случае, сегменты не успевают переместиться из одного положения в другое, и деформация обусловлена их небольшими смещениями около положения равновесия аналогично упругим деформациям гуковских тел. В результате, материал характеризуется высоким модулем упругости и низкими механическими потерями. Последнее связано с тем, что взаимное перемещение сегментов отсутствует, внутреннего трения не возникает, и процесс деформации носит равновесный характер.

В переходной области (в окрестности частоты  $\omega^*$ )  $t \sim \overline{\tau_c}$ . В этой области сегментальная подвижность сильно затруднена, процесс деформации неравновесен, чем и обусловлены высокие величины механических потерь. При этом, небольшой прирост частоты приводит к резкому росту модуля упругости.

При постоянной частоте воздействия температурные зависимости E' и  $tg\delta$  для сшитого каучука приведены на Рис. 6.11. Постоянство частоты означает постоянство времени воздействия t. По мере увеличения температуры  $\overline{\tau_c}$  снижается, и, как и в предыдущем случае, меняется соотношение этих двух временных параметров. Это и обусловливает наблюдаемое поведение материала аналогично рассмотренному выше.

Температура, при которой тангенс угла механических потерь проходит через максимум ( $t \sim \overline{\tau_c}$ ), имеет смысл температуры стеклования. Ниже этой температуры в условиях эксперимента сегментальная подвижность «заморожена», и, собственно, высокоэластичность реализуется лишь при более высокой температуре.

Таким образом, механический отклик материала в соответствии с числом Деборы  $De = \tau/t$  (см. раздел 6.2.1) определяется соотношением времени воздействия t и временем релаксации кинетической единицы, ответственной за развитие элементарного акта деформации,  $\tau$ . Одного и того же механического отклика материала можно добиться либо изменением времени воздействия при постоянной температуре, т.е. при постоянном времени релаксации, либо изменением времени релаксации при изменении температуры при постоянном времени воздействия. Это наблюдение лежит в основе принципа t

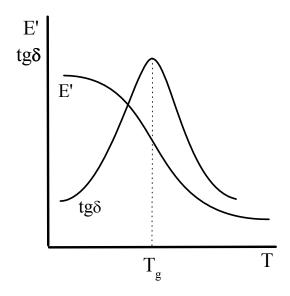


Рис. 6.11. Зависимость модуля упругости E' и тангенса угла механических потерь  $tg\delta$  от температуры.

При соотношении  $De = \tau / t \sim 1$  для каучука реализуется переход из стеклообразного в высокоэластическое состояние за счет появления в условиях эксперимента сегментальной подвижности. Релаксационный характер данного перехода легко продемонстрировать следующим образом.

На Рис. 6.12 приведены температурные зависимости E' и  $tg\delta$ , полученные при различных частотах воздействия. Увеличение частоты сопровождается сдвигом данных зависимостей в область более высоких температур и ростом экспериментально определяемой температуры стеклования  $T_c$ . Увеличение частоты означает уменьшение времени воздействия t. В связи с этим, условие стеклования  $\tau \sim t$  реализуется при меньших временах релаксации, т.е. при более высоких температурах.

Здесь, однако, затронут лишь отдельный аспект стеклования аморфных полимеров. Более подробно особенности этого перехода будут обсуждены в следующем разделе.

#### 6.2.5. Стеклование полимеров

Результаты термомеханического и динамического механического анализа свидетельствуют, что при повышении температуры аморфный полимер переходит из стеклообразного в высокоэластическое состояние (расстекловывание), и, наоборот, при понижении температуры — из высокоэластического в стеклообразное (стеклование). В общем случае, наблюдаемое поведение называют стеклованием.

При этом резко изменяются физико-механические параметры материала, такие как модуль упругости, деформируемость, вязкость, коэффициент линейного и объемного термического расширения и т.д.

Стеклование наблюдается в достаточно широком температурном интервале. Температуру, соответствующую середине данного интервала, обозначают как температуру стеклования полимера.

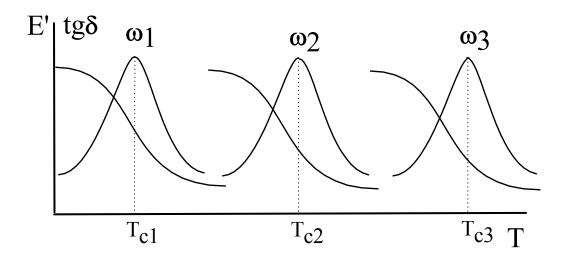


Рис. 6.12. Зависимость модуля упругости E' и тангенса угла механических потерь  $tg\delta$  от температуры при частотах  $\omega_1 < \omega_2 < \omega_3$ .

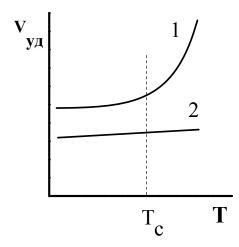


Рис. 6.13. Температурные зависимости удельного объема (1) и суммарного объема молекул (2).

Выше природу перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние обсуждали с молекулярно-кинетических позиций, а, именно, с точки зрения появления сегментальной подвижности макроцепей при повышении температуры в условиях механического нагружения. Для более глубокого понимания природы стеклования применим дилатометрический метод исследования, основанный на изучении изменения объема физического тела при изменении температуры.

На Рис. 6.13 (кривая 1) приведена типичная температурная зависимость удельного объема, т.е. объема единицы массы для аморфного полимера. В окрестности температуры стеклования данная зависимость имеет ярко выраженный перегиб, связанный с резким (в 3-4 раза) изменением величины  $dV_{yo}/dT$ , т.е. коэффициента объемного термического расширения. Для анализа наблюдаемого поведения введем понятие csofodhuй объем.

Свободный объем  $V_{cs}$  — это часть макроскопического объема физического тела, не занятая молекулами, или, иными словами, разность между макроскопическим объемом тела V и суммарным объемом его составляющих молекул  $V_0$ :  $V_{cs} = V - V_0$ .

Суммарный объем молекул линейно увеличивается по мере повышения температуры (кривая 2, Рис. 6.13). Следовательно, наблюдаемое резкое увеличение удельного объема при  $T > T_c$  связано с резким ростом свободного объема.

Для большинства аморфных полимеров стеклование имеет место при достижении определенной доли свободного объема, равной  $0.025 \div 0.03$ .

Отметим, что значения температуры стеклования, определяемой по абсциссе точки перегиба на дилатометрической кривой, зависят от скорости нагрева образца, увеличиваясь при повышении скорости нагрева.

Концепция свободного объема позволяет более глубоко понять природу изменения физико-механического поведения аморфного полимера при его стекловании. Выше стеклование обсуждали с позиций активации сегментальной подвижности при достижении температуры стеклования. Естественно, сегментальная подвижность появляется, когда термическая энергия становится достаточной для реализации поступательных степеней свободы этих кинетических единиц. Однако поступательные перемещения сегментов возможны лишь при наличии в полимере определенной доли «пустот» или свободного объема. Иными словами, стеклование одновременно требует термической активации сегментальной подвижности и появления достаточной доли свободного объема.

Влияние химической структуры на температуру стеклования полимера

Отмеченная выше дуалистическая природа стеклования определяет специфику влияния химической структуры полимера на его температуру стеклования. Эти эффекты следует обсуждать с позиций влияния химической структуры на гибкость макроцепи и на свободный объем полимера.

Гибкость макромолекулы определяется потенциалами вращения химических групп вокруг химических связей, что, в свою очередь, контролируется энергией внутри- и межмолекулярных взаимодействий. Чем выше гибкость макромолекулы, тем меньше температура стеклования соответствующего полимера.

Низкие значения  $T_c$  для полиэтилена, полибутадиена и полиэтиленоксида (Табл. 6.1) связаны с высокой гибкостью макромолекул вследствие незатрудненного вращения вокруг одинарных -C-C- и -C-O- связей. Введение химических групп, тормозящих вращение, (например, бензольных колец) ведет к уменьшению гибкости и росту  $T_c$  как это наблюдается для поли-napa-ксилилена и полиэтилентерефталата.

Влияние химической природы боковых групп на  $T_c$  определяется их объемом и полярностью. Увеличение объема боковых групп затрудняет вращение вокруг химических связей и сопровождается заметным ростом  $T_c$  как это наблюдается в случае полистирола. Для поливинилхлорида, поливинилового спирта и полиакрилонитрила наличие полярных боковых групп увеличивает энергию межмолекулярных взаимодействий, уменьшает гибкость и, как результат, приводит в росту  $T_c$ .

Одновременное влияние как внутри-, так и межмолекулярных эффектов на  $T_c$  прослеживается на примере алифатических полиамидов. В этих полимерах имеется два типа химических связей: -C-C- связи, вокруг которых вращение не затруднено, и -C-N- связи амидной группы, вращение вокруг которых не происходит, вследствие сопряжения.

Таким образом, гибкость полиамидных макромолекул определяется соотношением гибких -*C*-*C*- и жестких -*C*-*N*- связей, и с увеличением содержания амидных групп гибкость снижается. С другой стороны, увеличение содержания амидных групп в макромолекуле полиамида сопровождается резким увеличением энергии межмолекулярного взаимодействия, т.к. амидные группы образуют

межмолекулярные водородные связи. В связи с этим,  $T_c$  полимера заметно растет при переходе от полиамида-11 к полиамиду-3.

Tаблица 6.1 Температуры стеклования  $T_c$  различных полимеров

Полимер	$T_{\rm c},{ m K}$
Полиэтилен Полибутадиен Полиэтиленоксид Поли- <i>пара</i> -ксилилен Полиэтилентерефталат	150-200 200 206 353 350
Полипропилен Полистирол Поливинилхлорид Поливиниловый спирт Полиакрилонитрил	250 373 354 358 370
Полиамид-3 Полиамид-6 Полиамид-11 Полиметилметакрилат Полиэтилметакрилат Полибутилметакрилат	383 343 315 378 338 298

Отметим, что увеличение объема боковых групп при переходе от полиметилметакрилата к полиэтилметакрилату и к полибутилметакрилату сопровождается уменьшением  $T_c$ . Это поведение связано с тем, что увеличение объема боковых групп приводит к снижению плотности упаковки макромолекул и, как результат, к увеличению доли свободного объема.

Температура стеклования сополимеров зависит от характера распределения мономерных звеньев. Блок-сополимеры обладают несколькими  $T_c$ , соответствующими  $T_c$  каждого блока. Статистические сополимеры имеют одну температуру стеклования, промежуточную между температурами стеклования соответствующих гомополимеров.

#### Пластификация полимеров

Этот метод физико-химической модификации применяют для понижения температуры стеклования данного полимера, что часто необходимо для улучшения его переработки, расширения температурного интервала эксплуатации, изменения комплекса потребительских свойств и т.д. При пластификации снижается также и температура текучести полимера.

Материал пластифицируют путем введения низкомолекулярных жидкостей (пластификаторов), обладающих хорошим сродством с данным полимером. При этом, пластификатор должен обладать низкой летучестью и малыми коэффициентами диффузии в полимерной матрице. Типичными пластификаторами для промышленных полимеров являются дибутилфталат, диоктилфталат, трикрезилфосфат и т.п. Для гидрофильных полимеров эффективным пластификатором служит вода. Например,

поглощение паров воды из воздуха приводит к снижению  $T_c$  алифатических полиамидов и размягчению материала.

Количественно эффективность действия пластификатора оценивают, использую правила Каргина-Малинского

 $\Delta T_c = kn$  (для пары полярный полимер – полярный пластификатор)

И

 $\Delta T_c = k' \varphi$  (для пары неполярный полимер — неполярный пластификатор), где  $\Delta T_c$  — разность температур стеклования исходного и пластифицированного полимера, n — мольная доля пластификатора,  $\varphi$  - объемная доля пластификатора, k и k' — коэффициенты, характерные для данной системы полимер — пластификатор.

## 6.2.6. Физико-механическое поведение полимеров в стеклообразном состоянии

Как обсуждалось выше, в стеклообразном состоянии при  $T < T_c$  сегментальная подвижность аморфных полимеров полностью «заморожена». Для анализа физикомеханического поведения стеклообразных полимеров рассмотрим результаты динамометрического метода исследования этих материалов. На Рис. 6.14 приведена типичная кривая растяжения стеклообразного полимера.

Начальный участок этой кривой характеризуется линейной зависимостью напряжения от деформации и формально может быть описан законом Гука. По тангенсу угла наклона этого линейного участка оценивают модуль упругости материала.

При увеличении деформации наблюдается отклонение от линейности, и динамометрическая кривая проходит через ярко выраженный пик. После этого деформирование протекает при постоянном напряжении (стадия стационарного развития деформации) до участка ориентационного упрочнения, который характеризуется резким ростом напряжения.

При деформациях, соответствующих пику на деформационной кривой, растяжение полимерного стекла сопровождается появлением «шейки» - резкого локального сужения образца. На стадии стационарного развития деформации «шейка» постепенно растет по длине образца. При переходе к стадии ориентационного упрочнения образец полностью переходит в «шейку», структура которой представляет собой вытянутые цепи, ориентированные вдоль оси растяжения.

Образец полимера, разгруженный на этой стадии деформации (пунктирная линия на Рис 6.14), характеризуется большой остаточной, необратимой деформацией  $\varepsilon_{ocm}$ . При  $T < T_c$ , эта остаточная деформация сохраняется в полимере неограниченное время, однако, полностью восстанавливается при нагреве деформированного полимерного стекла до  $T_c$ . В результате, образец принимает исходные размеры и форму.

Движущей силой процесса обратимого восстановления деформации является сегментальная подвижность, термически активированная в полимере при температуре стеклования. Отсюда следует, что и прямой процесс, т.е. процесс деформирования также развивается за счет подвижности сегментов. Однако при деформировании стеклообразного полимера активация перемещения сегментов, обусловливающая макроскопическую деформацию, реализуется под действием двух полей – теплового и механического в соответствии с выражением (6.3). Такой механизм деформации Александров А.П. назвал вынужденная эластичность. Иными словами, молекулярный механизм вынужденной эластичности аналогичен механизму высокоэластичности и связан с деформацией (разворачиванием) макромолекулярных клубков.

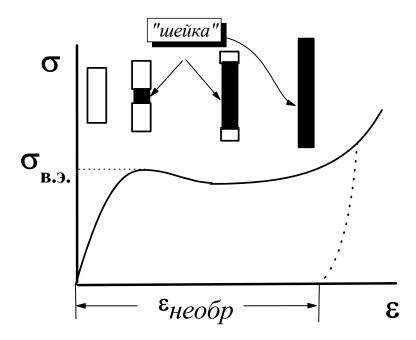


Рис. 6.14. Типичная динамометрическая кривая растяжения стеклообразного полимера.

Вынужденная эластичность активируется адекватной суммой тепловой и механической энергий:  $kT + \gamma \sigma$ . При данной температуре (т.е. при данном вкладе kT), для реализации вынужденно-эластической деформации на стадии стационарного развития деформации к образцу полимерного стекла необходимо приложить определенное напряжение, равное напряжению, соответствующему пику на динамометрической кривой (Рис. 6.14). Это напряжение называют пределом вынужденной эластичности  $\sigma_{6.9.}$ .

При снижении температуры (т.е. при уменьшении вклада kT), вынужденная эластичность требует более высоких величин  $\sigma_{6.9.}$  (Рис. 6.15). При дальнейшем понижении температуры, предел вынужденной эластичности превышает прочность материала  $\sigma_p$ , и полимер хрупко разрушается на начальном участке. Критическую температуру перехода от вынужденной эластичности (или, в общем случае, пластичности) к хрупкости называют температурой хрупкости  $T_{xp}$ .

Экспериментально температуру хрупкости определяют по пересечению температурных зависимостей предела вынужденной эластичности и напряжения хрупкого разрушения (прочности) (Рис. 6.16). Экстраполяция температурной зависимости предела вынужденной эластичности на его нулевое значение позволяет определить температуру стеклования полимера.

Отметим, что при данной температуре испытания увеличение скорости деформации влияет на динамометрическое поведения полимера аналогично снижению температуры – предел вынужденной эластичности растет, и затем наблюдается переход к хрупкому разрушению. Это поведение отражает релаксационный характер вынужденно-эластической деформации. Поступательные перемещения сегментов под действием теплового и механического полей требуют определенного времени. При

увеличении скорости деформации время нагружения снижается, и сегменты не успевают переместиться относительно друг друга. В результате эффективный предел вынужденной эластичности растет, и происходит переход от пластичности к хрупкости.

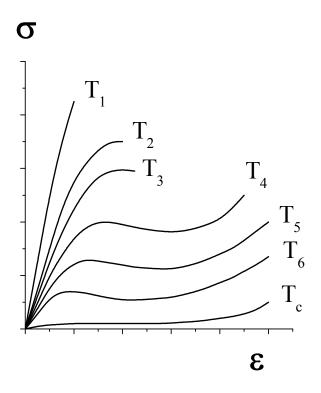


Рис. 6.15. Кривые растяжения стеклообразного полимера при температурах  $T_1 < T_2 < T_3 < T_4 < T_5 < T_6 < T_c$ .

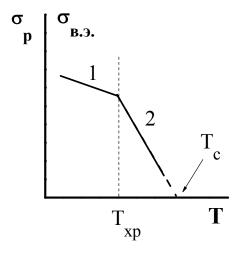


Рис. 6.16. Температурные зависимости напряжения хрупкого разрушения  $\sigma_p$  (1) и предела вынужденной эластичности  $\sigma_{e.s.}$  (2).

#### 6.3. Кристаллические полимеры

Кристаллическое фазовое состояние твердого тела характеризуется трехмерным дальним порядком, заданным кристаллической решеткой. Повторяющийся элемент кристаллической решетки носит название элементарной ячейки, которая описывается тремя векторами  $\vec{a}, b, \vec{c}$  и тремя углами между ними  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ . В зависимости от соотношения данных векторов и углов различают семь типов кристаллической решетки: кубическая, тетрагональная, гексагональная, ромбическая (орторомбическая), ромбоэдрическая (тригональная), триклинная. моноклинная кристаллизуются формированием Кубическая шести последних типов. кристаллическая решетка для полимерных кристаллов неизвестна. Специфической особенностью кристаллов полимерных является TO, что индивидуальная макромолекула принимает участие формировании большого количества элементарных ячеек. Эта ситуация хорошо прослеживается на примере кристаллической структуры полиэтилена.

Макроцепи полиэтилена в низкоэнергетической *транс*-конформации кристаллизуются с образованием ромбической элементарной ячейки с размером  $0.742 \times 0.495 \times 0.254 \text{ nm}^3$ . Ось макромолекулы совпадает с вектором  $\vec{c}$ , а атомы водорода лежат в плоскостях, параллельных плоскости ab. Такая элементарная ячейка построена с участием пяти макромолекул: четыре из них образуют углы ячейки, а пятая находится в середине. Эти пять макроцепей участвуют в формировании последовательного набора элементарных ячеек, формируя, таким образом, кристаллическую структуру полимера.

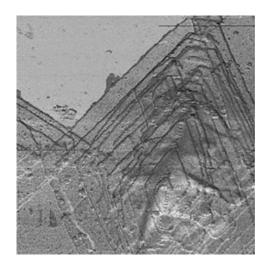
Как и для низкомолекулярных кристаллов, для кристаллических полимеров характерен полиморфизм - одно и то же вещество может кристаллизоваться с образованием различных типов кристаллической решетки в зависимости от условий кристаллизации и внешнего воздействия. Например, при температуре ниже 19°С политетрафторэтилен кристаллизуется в тригональной модификации, а при более высоких температурах — в ромбической. Деформация полиэтилена с орторомбической структурой сопровождается ее изменением в моноклинную.

Отметим, что для кристаллического полимера с данным типом кристаллической решетки возможно образование большого количества различных надмолекулярных структур.

## 6.3.1. Надмолекулярная структура кристаллических полимеров

Образование монокристаллов характерно лишь для ограниченного круга полимеров, например, для полиэтилена, закристаллизованного из разбавленного раствора. Электронная микрофотография такого монокристалла показана на Рис. 6.17.

Подобные монокристаллы представляют собой пластины размером в единицыдесятки  $\mu m$  и толщиной порядка 10 nm. Такие пластинчатые кристаллические образования называют namenu. При этом, длина индивидуальной макромолекулы превышает толщину ламели в десятки-сотни раз. Упаковка длинных макромолекул в ламель осуществляется за счет складывания макроцепей. Схематически структура ламели представлена на Рис. 6.17. Толщина ламели и, соответственно, длина складки зависит от выбора растворителя и температуры кристаллизации. Например, для полиэтилена, увеличение температуры кристаллизации от 50 до 90°С приводит к росту толщины ламели от 9 до 15 nm. Повышение концентрации раствора и скорости кристаллизации сопровождается формированием более сложных террасоподобных надмолекулярных структур, построенных путем наслоения множества ламелей друг на друга.



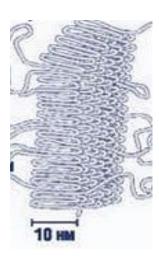


Рис. 6.17. Микрофотография монокристалла полиэтилена (слева) и схема строения ламели (справа).



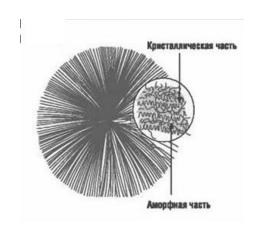


Рис. 6.18. Микрофотография сферолита (слева) и схема его строения (справа).

При увеличении скорости испарения растворителя образуются фибриллярные кристаллы с высоким отношением длины к толщине. Эти кристаллы могут рассматриваться как вырожденные ламели, когда кристаллизация идет не в плоскости, а в одном направлении. Кристаллизация в переохлажденных растворах приводит к образованию дендритных кристаллов. Те же закономерности наблюдаются и в случае кристаллизации полимеров из расплава.

Общей особенностью кристаллизации полимеров является тот факт, что отдельная макроцепь принимает участие в формировании нескольких индивидуальных кристаллов, которые ДЛЯ полимеров носят название кристаллиты, межкристаллитных аморфных областей. Фрагменты макромолекул, образующих аморфные межкристаллитные проходными прослойки, называют монокристаллов, надмолекулярная Следовательно, исключением структура полимеров характеризуется сосуществованием взаимосвязанных кристаллических и аморфных областей или фаз. В связи с этим, кристаллические полимеры правильнее обозначать как полукристаллические.

В процессе кристаллизации из концентрированных растворов и расплавов наиболее часто образуются сферолиты (Рис. 6.18). Размер сферолитов достигает тысяч микрон, и они хорошо различимы при использовании оптической микроскопии.

Сферолиты построены из набора ламелярных кристаллитов, растущих из единого центра кристаллизации и образующих радиус сферолита. Ламели, составляющие радиус сферолита, разделены аморфными областями с участием проходных цепей. В радиальных сферолитах радиусы образованы планарными ламелями. В ряде случаев, при кристаллизации происходит закручивание ламелей с формированием спиралеобразных структур. Сферолиты со спиральными радиусами называют кольцевыми.

Для количественной оценки сосуществования кристаллической и аморфной фаз в полукристаллическом полимере используют величины степени кристалличности - массовой или объемной доли кристаллической фазы

$$\chi = \frac{M_{\kappa p}}{M} = \frac{\rho_{\kappa p} V_{\kappa p}}{\rho V},$$

где M and  $M_{\kappa p}$  — масса образца и масса его кристаллической фазы,  $\rho$  и  $\rho_{\kappa p}$  — плотность образца и плотность его кристаллической фазы, V and  $V_{\kappa p}$  — объем образца и объем его кристаллической фазы, соответственно.

Экспериментально степень кристалличности определяют с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии, рентгеноструктурного анализа, инфракрасной спектроскопии и т.д.

### 6.3.2. Кристаллизация полимеров

Структурные критерии кристаллизации

Кристаллизация связана со встраиванием фрагментов макроцепей в трехмерную кристаллическую решетку, характеризующуюся высокой плотностью упаковки. Такие упорядоченные кристаллические структуры могут образовывать только стереорегулярные макромолекулы с четко заданной конфигурацией, например, в случае изо- или синдиотактических полимеров. Атактические полимеры, как правило, не кристаллизуются.

Возможность формирования плотной упаковки в кристаллической решетке определяется также объемом боковых заместителей. Для метакриловых полимеров и полистирола кристаллизация практически полностью подавлена даже в случае их стереорегулярности.

Наличие полярных атомных групп способствует кристаллизации вследствие образования прочных межмолекулярных взаимодействий, стабилизирующих образующуюся кристаллическую фазу.

Для встраивания в кристаллическую решетку фрагменты макромолекул должны принять определенную конформацию, обеспечивающую наибольшее упорядочение и реализацию максимально возможной плотности упаковки. Например, как упомянуто выше, кристаллизация с образованием ламелей протекает за счет складывания макроцепей. Образование таких складок требует высокой гибкости цепи и широкого набора разрешенных конформаций.

Таким образом, структурные критерии кристаллизации сводятся к стереорегулярности макромолекул или конфигурационной изомерии, размеру боковых

групп, полярности атомных групп и конформационной изомерии. В соответствие с этими критериями полимеры делят на кристаллизующиеся и некристаллизующиеся.

Термодинамика кристаллизации

Как любой физический и химический процесс, кристаллизация самопроизвольно идет при уменьшении энергии  $\Gamma$ иббса  $\Delta G$ 

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

в результате соответствующего соотношения изменений энтальпии  $\Delta H$  и энтропии  $\Delta S$ .

Кристаллизация является типичным процессом перехода «беспорядок – порядок» и сопровождается отрицательным изменением энтропии ( $\Delta S < 0$ ). Следовательно, самопроизвольная кристаллизация протекает, когда отрицательное изменение энтропии скомпенсировано адекватным уменьшением энтальпии.

При температуре плавления  $T_{nn}$ , устанавливается равновесие между плавлением и кристаллизацией. При этом,  $\Delta G = 0$  и  $\Delta H = T_{nn} \Delta S$ .

При  $T < T_{nn}$ , изменение энергии Гиббса становится отрицательным, что обеспечивает самопроизвольное протекание кристаллизации. Следовательно, температура кристаллизации  $T_{\kappa p}$  должна быть меньше  $T_{nn}$ . Разность этих температур  $\Delta T = T_{nn}$  -  $T_{\kappa p}$  носит название фактор переохлаждения.

В общем случае, для кристаллической фазы изменение энергии Гиббса при кристаллизации записывается следующим образом:

$$\Delta G_{\kappa p} = G_{\kappa p}^{\infty} + \sigma_{S} + \gamma,$$

где  $G_{\kappa p}^{\infty}$  - энергия Гиббса идеального кристалла,  $\sigma$  - поверхностная энергия, s – площадь поверхности,  $\gamma$  - дефектность кристалла.

Отметим, что когда фактор переохлаждения стремится к нулю, возрастают степень кристалличности и размер кристаллитов в закристаллизованном образце, а также уменьшается дефектность кристаллической фазы. Следовательно, для получения наиболее совершенных кристаллических полимеров кристаллизацию следует проводить при температурах, максимально близких к температуре плавления.

Отличительной чертой полимеров является способность к кристаллизации при растяжении и ориентации даже при температурах, при которых кристаллизация изотропного образца термодинамически запрещена. Примером такой ситуации служит кристаллизация каучуков при их вытяжке.

Пусть при данной температуре для аморфного изотропного каучука  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S > 0$  .

Высокоэластическая деформация сопровождается ориентацией и упорядочением сегментов и макромолекул. В результате энтропия аморфного полимера  $S_{am}$  уменьшается. Этот фактор определяет уменьшение энтропийного члена  $T\Delta S = T(S_{\kappa p} - S_{am})$ . Адекватное снижение энтропийного члена приводит к смене знака  $\Delta G$ , что обеспечивает самопроизвольную кристаллизацию растянутого каучука. Очевидно, что разгрузка образца сопровождается обратимым восстановлением деформации и плавлением образовавшихся кристаллитов.

#### Кинетика кристаллизации

Кристаллизация включает две стадии – зародышеобразование и рост кристаллов. Различают гомогенное и гетерогенное зародышеобразование. В первом случае при расплава ниже  $T_{n\pi}$ происходит самопроизвольное образование флуктуационных зародышей кристаллической фазы. Зародыши с размером, большем начинают расти, обеспечивая кристаллизацию критического, вещества. зародышеобразовании кристаллизующуюся гетерогенном В систему посторонние частицы (зародыши), на которых и идет кристаллизация данного полимера. При этом, рост кристалла может быть одно-, двух- и трехмерным с формированием стержнеобразных, плоскостных (дискообразных) и сферических структурных образований, соответственно.

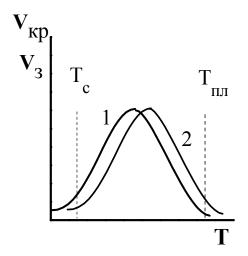
Температурные зависимости скорости зародышеобразования  $V_3$  и скорости роста кристаллов  $V_{\kappa p}$  показаны на Рис. 6.19. Обе эти зависимости проходят через максимум в интервале температур между температурами стеклования и плавления, однако зависимость скорости зародышеобразования сдвинута в область более низких температур.

Появление максимумов на температурных зависимостях зародышеобразования и роста кристаллов объясняется следующими факторами. С позиций термодинамики, кристаллизация протекает при температурах ниже  $T_{nz}$ . С понижением температуры кристаллизации термодинамическая движущая сила этого процесса увеличивается, и скорость кристаллизации растет. Однако понижение температуры сопровождается ростом вязкости системы, диффузия сегментов к поверхности растущего кристалла затрудняется, и скорость кристаллизации снижается. Конкуренцией этих факторов и определяется экстремальная температурная зависимость скоростей процессов кристаллизации. При  $T < T_c$ , кристаллизация полностью кинетически подавлена.

Если расплав полимера мгновенно охладить до  $T < T_c$ , то кристаллизующийся полимер не успевает образовать кристаллическую структуру и находится в аморфном фазовом состоянии. Такие полимеры называют аморфизованными, а процедуру их получения — закалкой. Для аморфизованного полимера термомеханическая кривая показана на Puc.6.20.

При температурах ниже  $T_c$ , деформируемость аморфизованного образца мала и сопоставима с таковой для аморфного полимерного стекла. При  $T_c$  появляется сегментальная подвижность, и аморфизованный образец стремится перейти в высокоэластическое состояние, В результате, деформация резко возрастает. Однако при этих температурах начинается кристаллизация, и деформация снижается. При  $T_{n,n}$  полимер переходит в вязкотекучее состояние, характеризующееся высокой деформируемостью.

Соотношение скоростей зародышеобразования и роста кристаллов (Рис. 6.19) позволяет в широких пределах варьировать структурные характеристики полукристаллического полимера. При температурах вблизи  $T_{nn}$ ,  $V_3 < V_{\kappa p}$ . Поэтому количество образующихся зародышей невелико, но растут они быстро. В результате получают крупнокристаллический образец. Обратная ситуация наблюдается при кристаллизации в температурной области вблизи  $T_c$  полимера. В этом случае получают мелкокристаллический полимер.



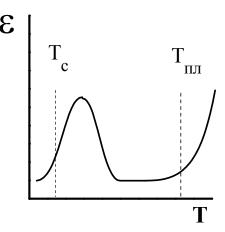


Рис. 6.19. Температурные зависимости скорости зародышеобразования (1) и скорости роста кристаллов (2).

Рис. 6.20. Термомеханическая кривая для аморфизованного полимера.

Экспериментальные исследования кинетики изотермической кристаллизации основаны на уравнении Колмогорова-Авраами

$$\frac{M_{\kappa p}}{M_0} = 1 - e^{-kt^n},\tag{6.21}$$

где  $M_0$  and  $M_{\kappa p}$  — исходная масса расплава и масса кристаллической фазы, образовавшейся при кристаллизации в течение времени t, соответственно; k — константа кристаллизации; n — параметр, определяющий тип кристаллической структуры.

Отношение  $M_{\kappa p}$  /  $M_0$  имеет смысл степени кристалличности  $\chi$ . При увеличении времени кристаллизации, степень кристалличности полимера стремится к единице. С учетом этого выражение (?) может быть записано следующим образом:

$$\chi = \chi^{\infty} \left( 1 - e^{-kt^n} \right) \tag{6.22}$$

где  $\chi^{\infty}$ - предельно достижимая при данной температуре кристаллизации степень кристалличности.

На Рис. 6.21 показаны типичные изотермы кристаллизации полимера. Их вид в значительной мере определяется типом зародышеобразования. В случае гомогенного зародышеобразования наблюдается индукционный период, в течение которого формируются зародыши критического размера, способные вызвать кристаллизацию вещества. Для гетерогенного зародышеобразования рост кристаллов начинается практически мгновенно.

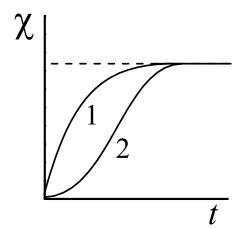


Рис. 6.21. Изотермы кристаллизации в случае гетерогенного (1) и гомогенного (2) зародышеобразования.

# 6.3.3. Влияние молекулярной массы и химической структуры на температуру плавления полимера

Основными факторами, определяющими температуру плавления полимера, являются молекулярная масса и химическая структура. Влияние молекулярной массы на  $T_{n,n}$  может быть объяснено следующим образом.

Для линейного полимера концы цепей создают дефекты кристаллической структуры и могут быть рассмотрены посторонние включения в кристаллическую решетку. В общем случае, влияние включений на  $T_{nn}$  описывается как

$$\frac{1}{T_{n_1}} - \frac{1}{T_{n_2}^{\infty}} = \frac{R}{\Delta H_{n_2}} n, \tag{6.23}$$

где  $T_{nn}^{\infty}$  - равновесная температура плавления;  $\Delta H_{nn}$  - энтальпия плавления на моль повторяющегося звена; n - мольная доля включений.

Принимая во внимание тот факт, что каждая макромолекула имеет два концевых звена, мольная доля включений составляет  $\frac{2}{\overline{P_n}}$ ,  $\overline{P_n}$  - степень полимеризации. Таким образом, выражение (6.23) может быть записано как

$$\frac{1}{T_{nx}} - \frac{1}{T_{nx}^{\infty}} = \frac{R}{\Delta H_{nx}} \frac{2}{\overline{P}_n} \,. \tag{6.24}$$

Следовательно, экспериментальная  $T_{nn}$  стремится к  $T_{nn}^{\infty}$  , когда  $\overline{P}_{n} o \infty$  .

Влияние химической структуры на температуру плавления может быть показано следующим образом (Табл. 6.2).

Во-первых, чем выше гибкость полимерной цепи, тем ниже  $T_{nn}$  полимера. Вовторых, чем больше объем боковых групп, тем выше температура плавления. Однако для разветвленных полимеров увеличение длины ответвлений сопровождается снижением  $T_{nn}$  вследствие разрыхления кристаллической структуры. В третьих, наличие полярных групп в основной цепи приводит к росту межмолекулярного

взаимодействия и повышению температуры плавления. В-четвертых, температура плавления чувствительна к конфигурационной изомерии макромолекул. Транс-изомеры обладают более высокой  $T_{ns}$ , чем uuc-изомеры.

Tаблица 6.2 Температуры плавления различных полимеров

Полимер	$T_{nn}$ , K
Полиэтилен	373-393
Полиэтиленоксид	355
Поли-пара-ксилилен	475
Полипропилен	415-425
Полистирол	500
Полиамид-3	610
Полиамид-4	535
Полиамид-6	510
1,4-полиизопрен	
цис-	300
транс-	345
1,4-полибутадиен	
цис-	273
транс-	420

Сополимеризация также оказывает значительное влияние на температуру плавления материала. В привитых и блок-сополимерах соответствующие блоки кристаллизуются раздельно, и каждый блок характеризуется собственной температурой плавления. Статистическая сополимеризация нарушает регулярность полимерных цепей и полностью подавляет кристаллизацию. Например, полиэтилен и полипропилен легко кристаллизуются, в то время как статистический сополимер этилена и пропилена состава 50/50 не кристаллизуется ни при каких условиях.

Таким образом, влияние химической структуры на температуру плавления аналогично ее влиянию на температуру стеклования (см. раздел 6.2.5). Обе эти температуры определяются гибкостью макромолекул. Для гомополимеров хорошо

известна корреляция: 
$$\frac{T_c}{T_{nn}} \approx \frac{2}{3}$$
. Это эмпирическое правило показывает, что  $T_c$  и  $T_{nn}$ 

изменяются параллельно при любых изменениях химической структуры гомополимера. В некоторых случаях, раздельное изменение этих двух температур может быть достигнуто за счет сополимеризации. Введение в полимерную цепь небольшого количества сомономерных звеньев не оказывает заметного влияния на гибкость макромолекулы, и температура стеклования не меняется. Температура плавления, при этом, понижается из-за нарушения регулярности цепи.

#### 6.3.4. Физико-механическое поведение полукристаллических полимеров

Физико-механическое поведение полукристаллических полимеров определяетя сосуществованием аморфной (мягкой) и кристаллической (жесткой) фаз. Для анализа вкладов этих фаз в комплекс свойств материала привлечем следующие экспериментальные методы исследования.

#### Термомеханика полукристаллических полимеров

Кристаллическая фаза характеризуется температурой плавления, а аморфная — температурами стеклования и текучести. При этом,  $T_c$  всегда меньше  $T_{n\pi}$ . Что касается соотношения температур плавления и текучести, то здесь возможны два варианта.

Если  $T_m < T_{nn}$ , образец полукристаллического полимера обладает низкой деформируемостью, т.е. высокой жесткостью в температурном интервале вплоть до температуры плавления (Рис. 6.22A). При переходе через температуры стеклования и текучести никакого изменения механических свойств не наблюдается, т.к. кристаллиты действуют как жесткие физические узлы, препятствуя реализации сегментальной и молекулярной подвижности в аморфной фазе. Следовательно, физико-механическое поведение полукристаллического полимера в этом температурном интервале целиком определяется кристаллической фазой независимо от состояния аморфной. При  $T_{nn}$  происходит плавление кристаллической фазы, и образец становится полностью аморфным. Этот процесс имеет место при  $T > T_m$ , в результате чего полимер сразу же переходит в вязкотекучее состояние.

В случае, когда  $T_m > T_{nn}$  (Рис. 6.22Б), плавление, т.е. переход кристаллического полимера аморфное фазовое состояние наблюдается в интервале температур между  $T_c$  и  $T_m$ . В результате, образец сразу же переходит в высокоэластическое физическое состояние, а при последующем нагреве до  $T_m$  — в вязкотекучее.

Отметим, что подобное поведение наблюдается при приложении в полимеру небольших деформаций в области линейной вязкоупругости, когда в процессе деформации не происходит никаких структурных перестроек. Для анализа структурной картины физико-механического поведения полукристаллического полимера обратимся к результатам динамометрического метода исследования.

#### Динамометрия полукристаллических полимеров

На Рис. 6.23 показана типичная динамометрическая кривая для растяжения полукристаллического полимера. Ее вид и макроскопическая картина деформации (образование и рост «шейки») аналогичны динамометрической кривой деформации полимерного стекла (Рис. 6.14). Однако, в случае полукристаллического полимера, деформация сопровождается ярко выраженными структурными перестройками, которые четко прослеживаются с использованием рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии.

При напряжении, соответствующем пику на динамометрической кривой, происходит разрушение исходной сферолитной или ламелярной кристаллической структуры. При этом, в области «шейки» формируется новая фибриллярная кристаллическая структура, характеризующаяся высокой степенью ориентации материала. Первичный структурный элемент фибриллярной структуры (фибрилла) представляет собой анизодиаметричное структурное образование с огромным (несколько порядков) отношением длины к толщине, построенное путем чередования кристаллических и аморфных областей.

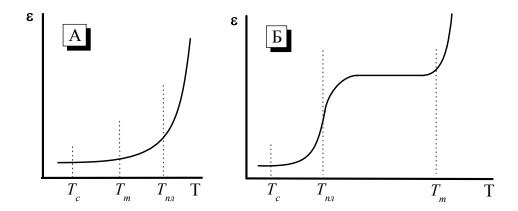


Рис. 6.22. Термомеханические кривые полукристаллических полимеров.

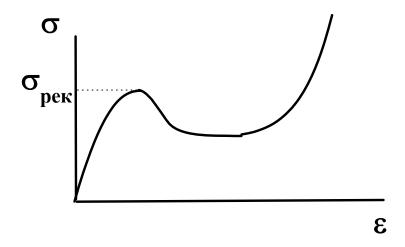


Рис. 6.23. Типичная кривая растяжения полукристаллического полимера.

Таким образом, растяжение полукристаллического полимера при данной температуре сопровождается механически активированным разрушением (плавлением) исходной кристаллической структуры с последующим формированием нового структурного типа. Формально этот процесс может быть описан как «рекристаллизация», и, в связи с этим, напряжение пика на динамометрической кривой полукристаллического полимера носит название предел рекристаллизации  $\sigma_{pex}$ . Как и предел вынужденной эластичности для полимерного стекла, предел рекристаллизации уменьшается с ростом температуры деформирования и понижением скорости деформирования.

По мере понижения температуры для полукристаллических полимеров при температуре хрупкости наблюдается переход к хрупкому разрушению.

Экспериментально температуру хрупкости определяют по пересечению температурных зависимостей предела рекристаллизации и прочности аналогично подобной процедуре для полимерных стекол (Рис.6.16).

### 6.4. Прочность полимеров

В условиях деформирования при достижении критической величины напряжения происходит разрушение материала. Это критическое напряжение соответствует прочности материала  $\sigma_p$ , а величина деформации, при которой наблюдается разрушение, называется деформацией разрушения  $\varepsilon_p$ . Различают хрупкие материалы, разрушающиеся при небольших  $\varepsilon_p$  (несколько %), и пластичные, разрушение которых происходит на стадии пластической деформации при высоких величинах (десятки-сотни %)  $\varepsilon_p$ . Как упоминалось в разделах 6.2.6 и 6.3.4, переход от хрупкости к пластичности реализуется при определенном балансе температуры и скорости деформации.

Прочность материала определяется энергией взаимодействия между атомами, атомными группами или молекулами, составляющими данное физическое тело. Умножение энергии единичной физической или химической связи на количество связей в поперечном сечении образца дат величину теоретической прочности материала  $\sigma_{meop}$ .

Значения теоретической (расчетной) прочности значительно превышают экспериментально полученные величины прочности (табл. 6.3). Причиной этого, в первую очередь, является дефектности реального материала. Роль дефектов при разрушении материала будет подробно обсуждена в следующем разделе.

 Таблица 6.3

 Теоретическая прочность и прочность промышленных образцов различных материалов

	Теоретическая	Прочность промышленных
Материал	прочность,	образцов,
	ГПа	ГПа
Сталь	46	2 - 4
NaCl (кристалл)	2	$5 \times 10^{-3}$
Графит	122 - 138	101 - 117
Полиэтилен	26 - 27	4.0 - 6.5
Полипропилен	11 - 12.5	2.0 - 3.5
Поливинилхлорид	14 - 17	2.7 - 4.0
Полиамид-6	23 - 27	4 - 7
Целлюлоза	16 - 26	2.7 - 7.0

В общем случае, механическая энергия, подведенная к материалу, накапливается в образце виде упругой энергии. Сброс накопленной упругой энергии может осуществляться, во-первых, за счет образования новой поверхности, т.е. за счет образования трещин, и, во-вторых, за счет рассеивания в виде тепла. Последнее происходит при существенных структурных перестройках, сопровождающихся появлением внутреннего трения. Превалирующая роль того или иного фактора отражена в двух основных теоретических подходах, описывающих прочностные свойства материала, - теории хрупкого разрушения Гриффита и термокинетической теории разрушения Журкова.

#### 6.4.1. Теория хрупкого разрушения Гриффита

Для объяснения огромной разницы теоретической и реальной прочности, Гриффит рассмотрел роль дефектов (поверхностных и объемных микротрещин) в процессе разрушения материала. Как поверхностная, так и объемная микротрещина имеет две поверхности, в результате чего возникает нескомпенсированность сил межмолекулярного взаимодействия. При приложении внешнего напряжения, в устье микротрещины происходит концентрация напряжения, и локализованное в устье микротрещины напряжение может превышать приложенное в несколько раз. Когда локализованное напряжение превышает энергию диссоциации физической или химической связи, дефект начинает расти, вызывая, в конце концов, макроскопическое разрушение материала.

Таким образом, в рамках теории Гриффита механическая работа, подведенная к материалу, полностью тратится на образование новых поверхностей при росте трещины. С этой точки зрения, выражение для прочности может быть записано как

$$\sigma_p = \sqrt{\frac{2\alpha E}{\pi l_0}} \,, \tag{6.25}$$

где  $\alpha$  - поверхностная энергия, E - модуль упругости,  $l_0$  - длина исходног дефекта.

Теория Гриффита, первоначально развитая для описания хрупкого разрушения стекол, адекватно описывает разрушение хрупких полимеров, например, полистирола и (мет)акрилатов. Основной ее недостаток заключается в том, что эта теория предсказывает разрушение материала лишь при достижении критической величины напряжения. Иными словами, согласно Гриффиту, при долее низких напряжениях разрушение не произойдет ни при каких условиях. Это противоречит реально наблюдаемому поведению, когда с течением времени тело разрушается под действием нагрузок, гораздо меньших, чем предсказаны теорией хрупкого разрушения. Это явление носит название усталость материала, и описывается теорией Журкова.

### 6.4.2. Термокинетическая теория разрушения Журкова

Основополагающим понятием теории Журкова является *долговечность*. Долговечность — это время от момента приложения нагрузки до момента разрушения материала. Причина этого заключается в следующем.

Пусть при данной температуре к телу приложено напряжение  $\sigma$ , меньшее, чем критическое, т.е. вызывающее, согласно Гриффиту, мгновенное разрушение. Единичная физическая или химическая связь, в этом случае, находится под действием двух полей – механического и теплового. Разрушения связи не происходит, если сумма механической и тепловой энергии меньше энергии диссоциации связи  $E_{\delta}$ , т.е.  $\gamma \sigma + \kappa T < E_{\delta}$ . Однако распределение тепловой энергии в физическом теле неоднородно, а носит флуктуационный характер. Флуктуационный характер распределения тепловой энергии означает вероятность концентрации тепловой энергии в локальном микрообъеме тела. В результате, в данном микрообъеме указанная сумма механической и тепловой энергии может превысить энергию диссоциации связи, что вызывает ее разрыв и образовании дефекта. С течением времени подобные дефекты накапливаются в материале, начинают расти, что, в конце концов, приводит к макроскопическому разрушению материала.

Очевидно, что чем выше напряжение, тем выше вероятность разрыва связей при данной температуре и наоборот. С этой точки зрения, долговечность материала  $\tau$  может быть записана как

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U - \gamma \sigma}{RT}} \tag{6.26}$$

где U – энергия активации разрыва данной связи при  $\sigma \to 0$ .

Теория Журкова корректно описывает поведение материалов в определенном интервале приложенных напряжений. Сверху этот интервал ограничен критическим напряжением, предсказанным теорией Гриффита, а снизу — так называемым безопасным напряжением, которое не вызывает разрушения в течение бесконечно большого промежутка времени.

#### 6.4.3. Факторы, контролирующие прочность полимеров

Цепная химическая структура полимеров определяет ряд специфических особенностей их разрушения. В полимерах существуют два типа связей – ковалентные связи основной цепи и физические межцепные связи. Следовательно, разрушение полимеров может протекать за счет разрыва межмолекулярных физических взаимодействий и проскальзывания макроцепей друг относительно друга и/или разрыва макромолекул. С этих позиций, увеличение энергии внутримолекулярного взаимодействия за счет введения в макромолекулу ароматических и циклических атомных групп, а также двойных и тройных связей приводит к заметному увеличению прочности материала. К этому же ведет и увеличение энергии межмолекулярного взаимодействия при наличии в макромолекуле атомных групп, например, амидных, кислотных и спиртовых, способных образовывать межцепные водородные связи.

С точки зрения формирования надмолекулярных структур, рост прочности полимера обеспечивает его кристаллизация и, особенно, ориентация. Одноосная ориентация является неотъемлемой стадией получения полимерных волокон путем их прядения из расплава или из раствора. В двухосно- и многоосно-ориентированном состоянии производят полимерные стекла и пленки. Со структурных позиций, ориентация заключается в параллельной укладке надмолекулярных образований (фибрилл), отдельных участков макромолекулы или вытянутых макроцепей в действующей нагрузки. Отметим, направлении что ориентация облегчает кристаллизацию полимера, что вносит дополнительный вклад в увеличение прочности конечного материала.

Предельным случаем ориентированного состояния является ситуация, когда все макромолекулы вытянуты вдоль оси нагружения. Такой материал получают с использование современных методов переработки полимеров, например, гельтехнологии. В этом случае, реальная прочность ориентированного полимера близка к его теоретической прочности, т.к. вся нагрузка ложится на ковалентные связи основной цепи.

На прочностные характеристики материала влияет также масштабный фактор. Замечено, что уменьшение диаметра как полимерных, так и неорганических волокон сопровождается заметным увеличением его прочности. Так, например, прочность кварцевых волокон с диметром в несколько микрон практически достигает теоретических величин. Для полидиацетиленовых волокон уменьшение диаметра от 150 до 50 микрон приводит к увеличению прочности от 0.5 до 1.5 ГПа. Такое поведение связывают с тем, что при уменьшении диаметра волокна снижается его дефектность.

#### СПИСОК

### рекомендуемой литературы

- 1. Практикум по высокомолекулярным соединениям под редакцией В. А. Кабанова, М., "Химия", 1985.
- 2. Энциклопедия полимеров, М., БСЭ, тт. 1 3, 1977.
- 3. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, М., "Наука", 1964.
- 4. Г. Моравец, Макромолекулы в растворе, М., "Мир", 1967.
- 5. Ч. Тенфорд, Физическая химия полимеров, М., "Химия", 1965.
- 6. В.В. Киреев "Высокомолекулярные соединения", М. "Высшая школа", 1992.
- 7. Дж. Оудиан "Основы химии полимеров", М. "Мир", 1974.
- 8. Ю.Д. Семчиков, С.Ф.Жильцов, В.Н.Кашаева "Введение в химию полимеров", М. "Высшая школа", 1988.
- 9. В.Р.Говарикер, Н.В.Висванатхан, Дж.Шридхар, "Полимеры", М. "Наука", 1990.
- 10. А.М. Шур "Высокомолекулярные соединения", М. "Высшая школа", 1981.
- 11. В.Е.Гуль, В.Н.Кулезнёв. "Структура и механические свойства полимеров", М., "Высшая школа", 1979.

### ПРИНЦИПЫ КЛАССИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРОВ

## По происхождению По типу атомов в

1. природные молекуле

2. искусственные 1. органические

3. синтетические 2. неорганические

3. элементоорганические

## По типу мономерных звеньев

По геометрии основной цепи

1. гомополимеры 1. линейные

2. сополимеры: 2. гребнеобразные

• статистические 3. разветвленные

• *чередующиеся* 4. лестничные 5. паркетные

• *блочные* 5. паркетные • *привитые* 6. пространственные

## По типу атомов основной цепи

виниловые

гомоцепные виниленовые винилиденовые

непредельные

О-содержащие

гетероцепные N-содержащие

S -содержащие

## По функциональным группам в молекуле

1. углеводороды 6. полиэфиры

2. галогенпроизводные 7. амины

3. спирты 8. ацетали

4. кислоты

5. амиды

## ВАЖНЕЙШИЕ ТИПЫ ПОЛИМЕРОВ

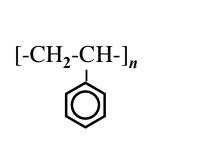
### ГОМОЦЕПНЫЕ (КАРБОЦЕПНЫЕ) ПОЛИМЕРЫ

## Предельные углеводороды и их производные

ПОЛИЭТИЛЕН	ПОЛИПРОПИЛЕН	ПОЛИИЗОБУТИЛЕН
		$CH_3$
$[-CH_2-CH_2-]_n$	$[-CH_2-CH]_n$	$[-CH_2-C-]_n$
	$\overset{'}{\mathrm{CH_{3}}}$	CH <sub>3</sub>

ПОЛИСТИРОЛ

ПОЛИ- $\alpha$ -МЕТИЛСТИРОЛ



ПОЛИВИНИЛХЛОРИД

ПОЛИВИНИЛЕНФТОРИД

 $[-CH_2-CHCl-]_n$ 

 $[-CHF-CHF-]_n$ 

ПОЛИВИНИЛИДЕНХЛОРИД

ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕН

$$[-CH_2-CCl_2-]_n$$
  $[-CF_2-CF_2-]_n$ 

$$[-CF_2-CF_2-]_n$$

### ГОМОЦЕПНЫЕ (КАРБОЦЕПНЫЕ) ПОЛИМЕРЫ

## Непредельные углеводороды и их производные

ПОЛИАЦЕТИЛЕНЫ

1,4-ПОЛИБУТАДИЕН

$$[-CH=CR-]_n$$

 $[-CH_2-CH=CH-CH_2-]_n$ 

1,4-ПОЛИИЗОПРЕН

1,4-ПОЛИХЛОРОПРЕН

$$[-CH_2-C=CH-CH_2-]_n$$
 $CH_3$ 

[-CH<sub>2</sub>-C=CH-CH<sub>2</sub>-]<sub>n</sub>

цис-натуральный каучук транс- гуттаперча

## Ароматические углеводороды

ПОЛИФЕНИЛЕН

ПОЛИ-ПАРА-КСИЛИЛЕН

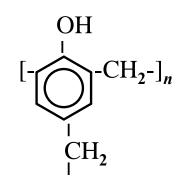
$$[-\bigcirc -]_n$$

$$[-CH_2-CH_2-]_n$$

## Фенолоформальдегидные полимеры

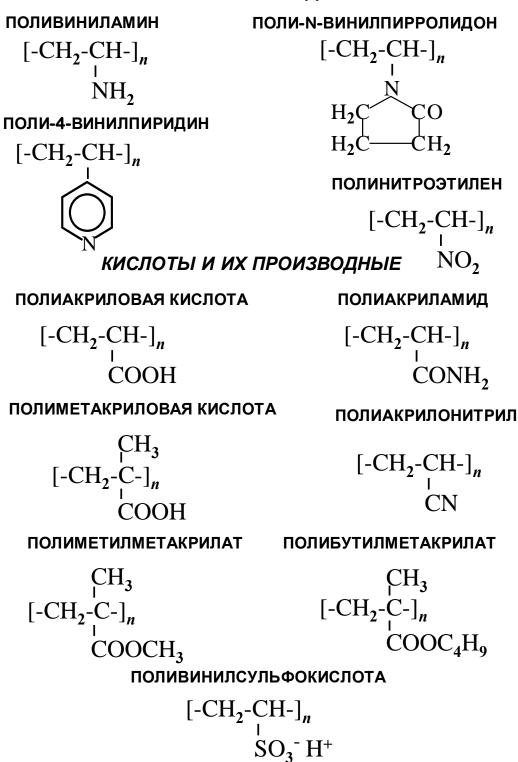
линейный разветвленный пространственный (новолак) (резол) (резит)

$$[- \bigodot^{-\operatorname{CH}_2-}]_n$$



### ГОМОЦЕПНЫЕ (КАРБОЦЕПНЫЕ) ПОЛИМЕРЫ

## АМИНЫ И НИТРОСОЕДИНЕНИЯ



## СПИРТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

### ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ

ПОЛИМЕТИЛВИНИЛОВЫЙ ЭФИР

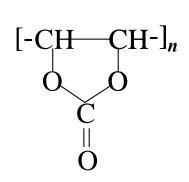
$$[-CH_2-CH-]_n$$
  
OH

$$[-CH_2-CH-]_n$$
  
O- $CH_3$ 

ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТ

### ПОЛИВИНИЛЕНКАРБОНАТ

ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЬ



## АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

### ПОЛИАКРОЛЕИН

### ПОЛИВИНИЛМЕТИЛКЕТОН

### ГЕТЕРОЦЕПНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Кислород содержащие полимеры

### ПОЛИФОРМАЛЬДЕГИД

### ПОЛИЭТИЛЕНОКСИД

$$[-CH_2-O-]_n$$

$$[-CH_2-CH_2-O-]_n$$

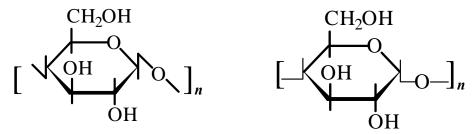
### ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ

$$[-\mathrm{O-CH_2}\text{-}\mathrm{CH_2}\text{-}\mathrm{O-}\underset{\mathrm{O}}{\mathrm{C-}}\bigcup_{n=1}^{|I|}-\mathbb{C}^{-1}]_n$$

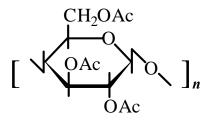
### ПОЛИКАРБОНАТЫ

$$[-O-\bigotimes^{CH_3}_{-C-}O-C-]_n$$

## ЦЕЛЛЮЛОЗА- ( $C_6H_{10}O_5$ )-КРАХМАЛ



## ТРИАЦЕТАТ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ



### Азот содержащие полимеры

### ПОЛИАМИДЫ

### Серо содержащие полимеры

## ПОЛИАЛКИЛЕНСУЛЬФИДЫ

### ПОЛИАЛКИЛЕНСУЛЬФОНЫ

$$[-(CH2)x-S-]n O$$

$$[-(CH2)x-S-]n$$

$$[-(CH2)x-S-]n$$

Элементоорганические полимеры

## ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАН ПОЛИТИТАНОКСАНЫ

$$\begin{array}{ccc} \mathrm{CH_3} & & \mathrm{R} \\ \mathrm{[-Si-O-]_n} & & \mathrm{[-Ti-O-]_n} \\ \mathrm{CH_3} & & \mathrm{R} \end{array}$$

ПОЛИФОСФАЗЕНЫ

## ПОЛИАЛЮМОКСАНЫ

$$[-PRR'=N-]_n$$
  $[-Al-O-]_n$   $R$ 

Неорганические полимеры

## ПОЛИФОСФОНИТРИЛХЛОРИД ПЛАСТИЧЕСКАЯ СЕРА

$$[-PCl_2 = N-]_n \qquad [-S-]_n$$

### ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	1
Глава 1. Общие представления о полимерах	4
1.1. Классификация полимеров	4
1.2. Конфигурация макромолекул	6
1.3. Конформация макромолекул	11
1.4. Молекулярно-массовые характеристики полимеров	19
Глава 2. Растворы полимеров	22
2.1. Природа растворов полимеров	22
2.2. Особенности процесса растворения полимеров	24
2.3. Особенности термодинамического поведения макромолекул	
в растворе	25
2.4. Невозмущенные размеры и оценка гибкости цепи полимера	28
2.5. Коэффициент набухания макромолекулы	29
2.6. Вискозиметрия разбавленных растворов полимеров	<b>30</b>
2.7. Основы и методы фракционирования полимеров	35
Глава 3. Полиэлектролиты	38
3.1. Классификация и применение полиэлектролитов	38
3.2. Термодинамика растворов полиэлектролитов	40
3.3. Ионизационное равновесие в водных растворах полиэлектролитов	45
3.4. Гидродинамические свойства линейных полиэлектролитов	51
3.5. Особенности поведения полиамфолитов	55
3.6. Кооперативные реакции между макромолекулами полиэлектролитов	58
3.7. Ионообменные свойства полиэлектролитов сетчатого строения	62
Глава 4. Синтез полимеров	65
4.1. Полимеризация	65
4.1.1. Термодинамика полимеризации	65
4.1.2. Радикальная полимеризация	68
4.1.3. Радикальная сополимеризация	77
4.1.4. Ионная полимеризация	81
4.1.5. Стереорегулирование при радикальной	-
и ионной полимеризации	86
4.1.6. Способы проведения полимеризации	92
4.2. Поликонденсация	94
4.2.1. Разновидности поликонденсации	95
4.2.2. Термодинамика поликонденсации	96
4.2.3. Кинетика поликонденсации	97
4.2.4. Побочные реакции при поликонденсации	102
4.2.5. Способы проведения поликонденсации	103
Глава 5. Химические превращения полимеров	105
5.1. Особенности химических реакций полимеров	105
5.2. Химические реакции, не сопровождающиеся изменением	
степени полимеризации	109

5.3. Химические реакции, приводящие к увеличению	111
степени полимеризации	111
5.4. Химические реакции, приводящие к уменьшению	110
степени полимеризации	112
Глава 6. Структура и механические свойства полимеров	114
6.1. Основные понятия и определения	114
6.2. Аморфные полимеры	115
6.2.1. Молекулярно-кинетические основы физико-механического	
поведения аморфных тел	115
6.2.2. Молекулярно-кинетические особенности физико-механическо	го
поведения аморфных полимеров	117
6.2.3. Термомеханический анализ	117
6.2.4. Физико-механическое поведение аморфных полимеров	
в высокоэластическом состоянии	120
6.2.5. Стеклование полимеров	136
6.2.6. Физико-механическое поведение полимеров	
в стеклообразном состоянии	140
6.3. Кристаллические полимеры	143
6.3.1. Надмолекулярная структура кристаллических полимеров	143
6.3.2. Кристаллизация полимеров	145
6.3.3. Влияние молекулярной массы и химической структуры	
на температуру плавления полимера	149
6.3.4. Физико-механическое поведение полукристаллических	
Полимеров	151
6.4. Прочность полимеров	153
6.4.1. Теория хрупкого разрушения Гриффита	154
6.4.2. Термокинетическая теория разрушения Журкова	154
6.4.3. Факторы, контролирующие прочность полимеров	155
Список рекомендуемой литературы	156
Приложение 1. Принципы классификации полимеров	157
Приложение 2. Важнейшие типы полимеров	158