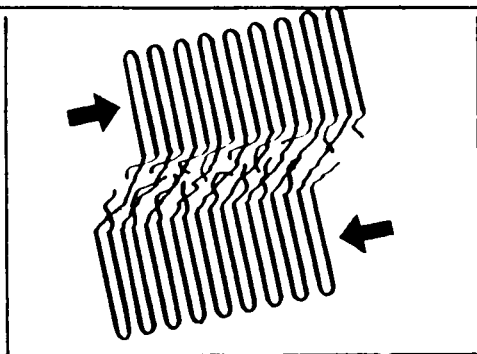


В. Н. Кулезнев, В. А. Шершнеv



ХИМИЯ и ФИЗИКА ПОЛИМЕРОВ

Допущено Министерством
высшего и среднего
специального образования СССР
в качестве учебника
для студентов химико-
технологических специальностей
высших учебных заведений



Москва
«Высшая школа»
1988

ББК 24.7
К 90
УДК 541.6

Рецензенты: кафедра химии и технологии переработки эластомеров Ленинградского технологического ин-та им. Ленсовета (зав. каф. проф. В. Н. Красовский) и проф. А. А. Аскадский (Московский инженерно-строительный ин-т им. В. В. Куйбышева)

Кулезнев В. Н., Шершнев В. А.

К 90 Химия и физика полимеров: Учеб. для хим.-технол. вузов. — М.: Высш. шк., 1988. — 312 с.: ил.

Изложены научные основы получения полимеров, описаны их структура и главные физико-химические и механические свойства. Классификация процессов синтеза полимеров рассмотрена в связи с их структурой и свойствами. Рассмотрены возможности химической модификации и стабилизации полимеров, формирование в них сетчатых структур с повышенной механической и термической стабильностью.

Предназначается для студентов химико-технологических специальностей вузов.

К 1707000000(4309000000)—142 72—88
001(01)—88

ББК 24.7
547

Учебное издание

**Валерий Николаевич Кулезнев,
Владимир Андреевич Шершнев**

ХИМИЯ И ФИЗИКА ПОЛИМЕРОВ

Зав. редакцией С. Ф. Кондрашкова. Редактор Г. С. Гольденберг. Младшие редакторы С. М. Ерохина, Л. С. Макаркина. Художник Н. Н. Аникушин. Художественный редактор Е. Д. Косырева. Технический редактор Н. В. Яшукова. Корректор С. К. Завьялова.

ИБ № 6820

Изд. № ХИМ—817. Сдано в набор 02.09.87. Подп. в печать 22.12.87. Формат 50×88¹/₁₆. Бум. тип. № 2. Гарнитура литературная. Печать офсетная. Объем 19,11 усл. п. л. + 0,25 усл. п. л. Форз. 19,6 усл. кр.-отт. 19,82 уч.-изд. л. + 0,48 уч.-изд. л. Форз. Тираж 14 000 экз. Зак. № 1538. Цена 1 руб.

Издательство «Высшая школа», 101430, Москва, ГСП—4
Неглинная ул., д. 29/14

Московская типография № 8 Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли, 101898, Москва, Центр, Хохловский пер., 7

© Издательство «Высшая школа», 1988

*Нашему учителю
Борису Аристарховичу
Догадкину
посвящаем*

ПРЕДИСЛОВИЕ

В предлагаемом учебнике в сжатой форме изложены научные основы получения полимеров, описана их структура и ее зависимость от методов получения полимеров, рассмотрены главные физические и механические свойства полимеров в связи с их структурой, химической природой полимеров и физическими состояниями, показаны возможности стабилизации, физической и химической модификации полимеров для наиболее полного и длительного использования их ценных свойств.

Материал учебника соответствует программам курса химии и физики полимеров для специальностей технологии переработки полимеров (пластмассы, каучуки и резины, волокна, лаки, покрытия, пленки) и получения изделий из них. Эти специальности относятся как к группе химической технологии, так и к текстильной и легкой промышленности. Учебник предназначен для студентов химико-технологических и технологических вузов, обучающихся по этим группам специальностей. В учебных планах прохождению специальных дисциплин предшествует изучение дисциплин общехимического цикла, физики и математики, а также основ классической и технической механики, сопротивления материалов. Учебник нацелен на организацию самостоятельной работы студентов по химии и физике полимеров и процессов их переработки. Химия и физика полимеров служат базовой дисциплиной для дальнейшего освоения технологии переработки полимеров, получения изделий из них и изучения поведения этих изделий в различных условиях эксплуатации.

Основу книги составили курсы лекций по химии и физике полимеров, механическим свойствам полимеров, которые авторы на протяжении ряда лет читали и читают студентам Московского института тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова, специализирующимся по технологии переработки пластмасс и эластомеров.

Авторы стремились в компактном виде изложить основные теоретические проблемы химии и физики полимеров и не касались

проблем создания полимерных композиционных материалов, т. е. вопросов, связанных с применением наполнителей, пластификаторов, смесей полимеров, армированных полимеров, различных приемов переработки полимеров и др. Показаны лишь принципиальные направления модификации свойств полимеров для улучшения основных технических показателей и увеличения срока их эксплуатации. Математическая обработка приводимых экспериментальных данных дается с учетом знания студентами общих подходов к этим вопросам в предыдущих дисциплинах; многие из описываемых закономерностей известны им по предшествующим курсам. Иллюстративный материал приводится в основном в виде схем, выделяющих принципы явлений. Более детальное и подробное знакомство с ними предусмотрено авторами как самостоятельная работа с использованием приложенных к каждой главе списков литературы.

Книга может быть полезна не только студентам указанной выше специализации, но и смежных с нею, в том числе для специалистов производств, потребляющих полимеры и полимерные материалы (машино-, автомобиле-, самолето-, судо-, ракетостроение, производство изделий широкого потребления), а также аспирантам, преподавателям, научным работникам, инженерам указанных профилей специальностей.

Авторы будут благодарны за все отзывы и замечания читателей.

Авторы

Введение

Высокомолекулярные соединения могут быть природными или синтетическими. К числу природных относятся белки, полисахариды, природные смолы, натуральный каучук и т. п., а к числу синтетических — полиэтилен, полистирол, полиамиды, фенольные смолы и т. п.

Высокомолекулярные соединения состоят из больших молекул, молекулярная масса которых превышает несколько тысяч, а иногда может достигать многих миллионов.

Молекулы таких соединений состоят из комбинаций малых молекул одинакового или разного химического строения. Соединяясь между собой силами главных валентностей (химическими связями), малые молекулы образуют высокомолекулярное вещество.

В большинстве случаев высокомолекулярные соединения являются полимерами — веществами, молекулы которых состоят из многократно повторяющихся структурных единиц.

В одну молекулу полимера может входить одна, две, а иногда три и более повторяющиеся структурные единицы. Некоторые природные полимеры проявляют биологическую активность и называются *биополимерами*.

Широкий интерес к полимерам, многочисленные научные труды, посвященные им, большой объем промышленного производства синтетических полимеров обусловлены в первую очередь уникальным комплексом их физико-механических свойств. Поэтому в науке о полимерах тесно переплетаются законы химии, физики и механики.¹

Наряду с химией получения полимеров, разрабатывающей методы синтеза новых полимерных молекул, существуют и быстро развиваются физика и механика полимеров, а также раздел химии полимеров, посвященный закономерностям химических превращений макромолекул, или *химической модификации* полимеров. Изучаются механизмы и скорости образования полимеров, их струк-

тура и свойства в твердой фазе, в растворах, расплавах, а также изменение свойств в условиях эксплуатации, разрабатываются методы переработки сырья в полимерные материалы и изготовления изделий из них.

Для получения синтетических полимерных материалов, обладающих заданными свойствами, необходимы научно обоснованные методы их переработки, т. е. методы формирования оптимальных структур молекул, обеспечивающих повышенную прочность, низкую хрупкость, высокую эластичность полимеров. Для увеличения срока службы полимерных материалов в них вводят специальные добавки, повышающие теплостойкость, динамическую выносливость и другие важные свойства. При изготовлении изделий из полимерных материалов большое значение имеют выбор и реализация оптимальной конструкции изделия, которая наиболее целесообразно учитывает специфику материала.

Значение полимеров в жизни современного общества огромно, и рост производства и потребления полимеров — одно из генеральных направлений развития народного хозяйства. Трудно назвать какую-либо отрасль промышленности и транспорта, культуры и быта, сельского хозяйства и медицины, оборонной и космической техники, где можно было бы обходиться без полимеров, которые выступают как совершенно новые материалы с неизвестными ранее свойствами. В последнее время темпы роста производства полимерных материалов непрерывно увеличиваются. Это касается таких полимеров, как полиэтилен, полипропилен, фенопласты, поливинилхлорид, полистирол, полиэферы, полиамиды. Растет также экономическая эффективность их производства и применения.

С ростом производства и потребления полимеров одновременно возникает задача рационального использования и уничтожения отслуживших полимерных изделий. Эта важная народнохозяйственная проблема уже сейчас требует решения. Она включает как изыскание вторичного сырья для полимерной и других отраслей промышленности, так и защиту природы от накапливающихся отработанных полимерных материалов, которые, не будучи созданы природой, ею не ассимилируются. Широкое проникновение полимеров в быт, в легкую и пищевую промышленность имеет следствием накопление отходов, которые зачастую просто выбрасывают, и тем самым создается угроза засорения окружающей среды. Потребитель не всегда знает свойства полимерных материалов, поэтому задача специалистов в области физики, химии и технологии полимеров и полимерных материалов параллельно с их созданием решать и проблемы, связанные с рациональной утилизацией отработанных изделий.

Даже краткое рассмотрение проблем, стоящих перед наукой и техникой, показывает, какую огромную роль играют полимеры в современной жизни и народном хозяйстве.

До последней четверти прошлого века человек потреблял только натуральные высокомолекулярные продукты. История развития химической обработки (модификации) природных полимеров начинается с синтеза нитроцеллюлозы в 70-е годы XIX в., а в конце века — важного продукта химической модификации целлюлозы — ацетата. Первые синтетические полимеры типа фенолформальдегидных смол были получены в начале XX в., а начиная с 30-х годов начал осуществляться в промышленности синтез полимеров методом поликонденсации и полимеризации диеновых и виниловых мономеров, пик развития которого приходится на 40-е годы. В 50-х годах получены стереорегулярные полимеры и разработаны промышленные методы производства пластиков на основе этилена и пропилена, а на основе изопрена и бутадиена — эластомеров с регулярной и контролируемой структурой и свойствами.

В 60—70-е годы нашли широкое применение так называемые композиционные материалы на основе пластмасс и синтетических смол и продолжалось совершенствование технологии композиционных материалов старшего поколения — резин.

1. Структура и классификация полимеров

Основную массу полимеров составляют *органические полимеры*, однако известно большое число *неорганических* и *элементорганических полимеров*.

Молекула полимера состоит из молекул его низкомолекулярных аналогов, соединенных друг с другом n раз химическими связями, где n — так называемая степень полимеризации — может принимать очень большие значения (десятки и сотни тысяч).

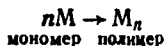
Соединение большого числа малых молекул в результате химической реакции в длинную цепную молекулу полимера приводит к возникновению у последнего целого комплекса новых физико-механических свойств — упругости, эластичности, способности к пленко- и волокнообразованию.

Наличие длинных цепных молекул, имеющих химические, т. е. прочные, связи вдоль цепи, и физические, т. е. слабые, связи между цепями, является наиболее характерным признаком полимеров. Большая молекула полимера обладает определенной гибкостью.

Цепная молекула полимера называется *макромолекулой*. Составляющие ее низкомолекулярные повторяющиеся структурные единицы, или звенья, образованы низкомолекулярными веществами, способными к многократному соединению друг с другом в результате химической реакции синтеза*. Эти вещества называют *мономерами*, а их соединение в макромолекулу полимера происходит в результате химических реакций, протекающих по законам цепных или ступенчатых процессов. Очевидно, что степень полимеризации, т. е. число мономерных звеньев в одной макромолекуле, определяет молекулярную массу полимера, которая составляет десятки, сотни тысяч, а иногда и миллионы углеродных единиц

* Часто звенья в макромолекуле имеют разное строение или расположение, что ведет к *разнозвенности* полимера как характерному его признаку.

и равна молекулярной массе исходного мономера, умноженной на степень полимеризации:



Совершенно ясно, что в процессе синтеза полимера, когда степень полимеризации n велика, практически невозможно получить совершенно одинаковые по размеру макромолекулы.

Молекулярная масса полимеров является величиной усредненной по отношению к молекулярным массам отдельных макромолекул.

В этом одно из принципиальных отличий полимера от низкомолекулярного вещества, так как последнее характеризуется совершенно определенным значением молекулярной массы. Это относится и к природным, и к синтетическим полимерам.

Тем не менее средняя величина молекулярной массы полимера является его характеристикой, поскольку одинаковые по химической природе полимеры различной средней молекулярной массы очень существенно различаются по физическим и механическим свойствам.

Изомерия у полимеров. Большие размеры макромолекул полимеров обусловили и еще одну важную особенность их в сравнении с низкомолекулярными веществами той же химической природы. Как известно, уже у бутана могут быть два структурных изомера — нормальный и *изо*-бутан. Огромная макромолекула полимера может быть *линейной* и *разветвленной*, т. е. иметь боковые ответвления от основной цепи. Если при этом молекулярная масса линейной и разветвленной молекул одинакова, то они являются изомерами. Физические и механические свойства полимеров, состоящих из линейных макромолекул, сильно отличаются от свойств полимеров, состоящих из разветвленных макромолекул (например, полиэтилен высокой плотности и полиэтилен низкой плотности).

Разветвленность макромолекул — важнейший показатель их структуры. Разветвленность макромолекул характеризуют разными способами, один из которых — по числу разветвлений макромолекул на 1000 атомов С. Так, если полиэтилен содержит всего 20—40 разветвлений на 1000 атомов С, то это уже сильно нарушает его регулярность, затрудняет кристаллизацию, снижает жесткость. Это полиэтилен низкой плотности (ПЭНП). Если же в молекуле полиэтилена только 5—15 разветвлений на 1000 атомов С, то больше его склонность к кристаллизации, а также больше жесткость полимера. Это уже полиэтилен высокой плотности (ПЭВП).

Несколько макромолекул полимера могут быть соединены между собой химическими связями, что обуславливает еще большее отличие их свойств. Это так называемые *сшитые*, или *сетчатые*, полимеры (например, резина из каучука). В соответствии с фор-

мой и строением молекул полимеры также называют линейными, разветвленными и сетчатыми (рис. 1) *.

В случае пространственных (сшитых) полимеров понятие «молекула» утрачивает смысл, и тогда рассматривают среднюю молекулярную массу отрезка между химическими связями, соединяющими отдельные макромолекулы. В принципе весь образец сшитого полимера может представлять собой одну гигантскую молекулу.

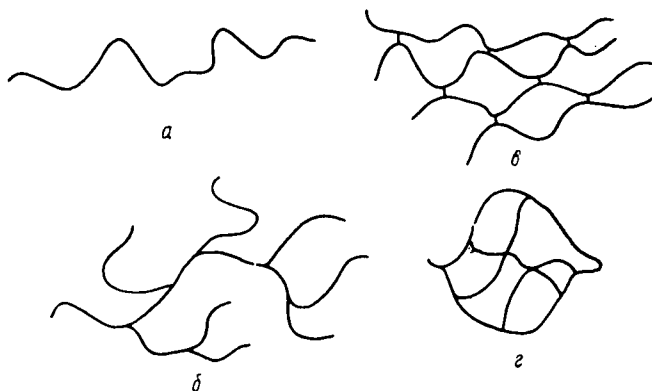


Рис. 1. Схематическое изображение различных видов макромолекул:

а — линейная; б — разветвленная; в — участок сетчатой структуры из сшитых линейных макромолекул; г — участок сетчатой структуры, сформированный из олигомеров с концевыми функциональными группами

Химическая структура макромолекул. По химическому строению основной цепи полимеры классифицируют следующим образом. Полимер называют органическим, если цепь его макромолекулы состоит из атомов углерода; элементарноорганическим, если цепь составлена атомами кремния, фосфора и другими, к которым присоединены углеродные атомы или группы; неорганическим, если в цепи и в боковых группах атомы углерода отсутствуют.

Наиболее широко распространены и более полно изучены органические полимеры, которые в свою очередь классифицируются по типу мономера, из которого они получают. Если основная цепь макромолекулы полимера содержит только атомы углерода, то полимер называют *карбоцепным*. При этом в составе боковых групп могут находиться атомы водорода, кислорода, азота, серы. Если основная цепь полимера состоит из атомов углерода и кислорода, углерода и азота, углерода и серы, то такой полимер называют *гетероцепным*.

Названия карбо- и гетероцепных полимеров образуются на основе химических классов и названий мономеров, из которых со-

* Известно еще несколько типов макромолекул — лестничные, паркетные, парные, структура которых рассмотрена в литературе (см. литературу к ч. 1).

стоят эти полимеры. Например, для полимеров, образованных соответствующими углеводородами, названия образуются с помощью присоединения слова «поли»: полиэтилен, полипропилен, полиизобутилен, полиизопрен, полибутадиен и др.; названия хлорпроизводных полимеров: поливинилхлорид, полихлоропрен и др.; названия производных от эфиров: поливинилацетат, полиметилакрилат и др.

Если функциональные группы с атомами галогенов, кислорода, азота, серы содержатся в боковых ответвлениях, а не в основной цепи, то полимер относится к карбоцепным. У гетероцепных полимеров гетероатом (O, N, S) входит в основную цепь. Это полиэферы, полиамиды, полисульфиды, полиэтилен-тетрафталат, поликапрамид и др.

Если полимер содержит в основной цепи молекулы двух или более двух разных мономеров, то он является *сополимером* и название его образуют обычно из названий этих мономеров (например, бутадиен-стирольный сополимер). Строение сополимеров более сложное, чем полимеров, состоящих из одного мономера (*гомополимеров*). Так, если звенья двух мономеров соединены в макромолекуле беспорядочно, то такой сополимер называется *статистическим*. При правильном чередовании звеньев мономеров в цепи макромолекулы говорят о *чередующемся* сополимере. При достаточно большой протяженности участка, состоящего из одного мономера (он составляет, как говорят, блок данного мономера), сополимер называют *блок-сополимером*. Если блоки одного из мономеров присоединены к основной цепи макромолекулы, составленной из звеньев другого мономера, в виде больших боковых ответвлений (т. е. образуется разветвленная макромолекула), то сополимер называется *привитым* (рис. 2). Структура сополимера характеризуется химическим составом, длиной блоков или привитых цепей, а также числом блоков или прививок в макромолекуле.

Рис. 2. Схематическое изображение макромолекул сополимеров, состоящих из мономеров А и Б:

а — статистического с неупорядоченным чередованием звеньев; б — чередующегося (альтернантного) с регулярным чередованием звеньев; в — блок-сополимера из трех блоков большой протяженности; г — привитой сополимер с основной цепью из звеньев одного мономера и отходящими от нее боковыми цепями из звеньев другого мономера

то сополимер называется *привитым* (рис. 2). Структура сополимера характеризуется химическим составом, длиной блоков или привитых цепей, а также числом блоков или прививок в макромолекуле.

Звенья одинаковых или разных мономеров в молекуле могут соединяться регулярно (конец одного звена — начало другого звена) или нерегулярно (конец одного звена — конец другого звена, начало другого звена — начало третьего звена и т. д.), а заместители в боковых группах могут иметь еще регулярное или нерегулярное пространственное расположение.

В целом структура макромолекулы характеризуется ее *конфигурацией и конформацией*.

Конфигурация — строго определенное пространственное расположение атомов в молекуле, не изменяющееся в процессе теплового движения.

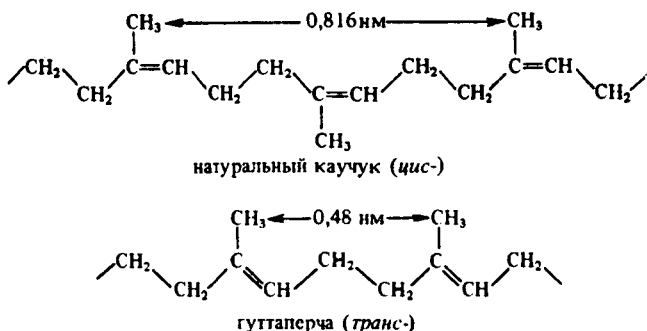
Это понятие справедливо также и для малых молекул.

Поскольку разные виды конфигураций стабильны во времени и не изменяются в процессе теплового движения, они представляют собой стабильные изомеры макромолекулы.

Цис — *транс*-изомеры характеризуются расположением заместителей относительно двойной связи:

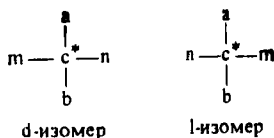


В полимерах *цис*- или *транс*-расположение атомов характерно для каждого повторяющегося звена, содержащего двойную связь. Это накладывает отпечаток на всю структуру макромолекулы. Примером могут служить макромолекулы натурального каучука и гуттаперчи, химически абсолютно идентичные:

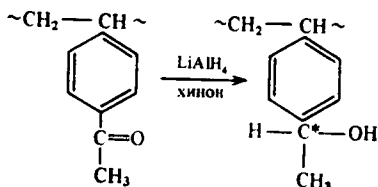


Мы уже знаем, что макромолекула построена из повторяющихся структурных единиц, что означает наличие химически идентичных функциональных групп в каждой повторяющейся мономерной единице. Представленная схема показывает, что с точки зрения конфигурации две соседние мономерные группы не всегда идентичны: ориентированные в одном и том же направлении метильные группы в *цис*-полиизопрене встречаются не в каждой мономерной группе атомов, а лишь через 0,816 нм, а в гуттаперче через каждые 0,48 нм. Мы говорим, что у этих двух видов конфигураций разные *периоды идентичности*. Различие в конфигурации определяет и различие в свойствах: гуттаперча — пластмасса с кристаллической структурой, плавящаяся при 50—70°C, а натуральный каучук — эластомер, сохраняющий эластичность при низких температурах.

Оптические изомеры характеризуются наличием асимметрического атома углерода в молекуле:



Оптические изомеры способны вращать плоскость поляризации поляризованного света соответственно вправо или влево, т. е. имеют разные оптические свойства. В полимерах заместители *m* и *n* всегда различны. Это части основной цепи, отличающиеся длиной. Разная длина радикалов основной цепи (различие *m* и *n*) сама по себе не является фактором, достаточным для возникновения оптической активности. Поэтому для возникновения оптической активности в полимер следует ввести асимметрический атом специально (например, в поливинилацетон):



Стереорегулярные полимеры возникают благодаря наличию асимметрического атома углерода в макромолекуле полимера. Это — **стереоизомеры**. Их строение схематически показано на рис. 3, где зигзагообразная основная цепь для наглядности помещена в одной плоскости. Легко убедиться, что вращение вокруг простых связей в основной цепи с учетом валентного угла между связями —C—C— не приводит к разупорядочиванию относительного расположения заместителей. Специальные методы синтеза приводят к получению **изотактических** макромолекул, когда заместители расположены по одну сторону плоскости, **синдиотактических**, когда заместители находятся по разные стороны плоскости, и **атактических**, когда заместители ориентированы нерегулярно. Взаимное отталкивание заместителей, изображенных на рис. 3, приводит к тому, что они смещаются относительно друг друга в пространстве и поэтому плоскость симметрии оказывается на самом деле изогнутой в виде спирали. Структура спиралей характерна не только для макромолекул с углерод-углеродными связями в основной цепи, но и для других видов макромолекул, в том числе и для биологически активных (например, двойная спираль ДНК). Различные стереоизомеры имеют и разные механические свойства, особенно сильно отличающиеся от свойств атактических полимеров того же химического состава.

Конформацией макромолекулы называют пространственное расположение атомов в молекуле, которое может меняться под действием теплового движения без разрушения химических связей между этими атомами или группами атомов.

Степень кристалличности, температура размягчения и плавления, прочность связей и другие характеристики полимеров определяют их механические свойства. Следовательно, зная строение полимеров и умея создавать заданную структуру в процессе синтеза, можно широко регулировать свойства полимеров, а следовательно, и эксплуатационные характеристики изделий из них.

Уже этого краткого рассмотрения основных характеристик полимеров достаточно для того, чтобы понять, что генезис, т. е. способ получения макромолекул из низкомолекулярных молекул мономеров, влияет практически на все основные свойства полимера. В природе полимеры (за исключением некоторых смол) образуются, как правило, с высокой степенью химической и пространственной регулярности, с правильным чередованием звеньев в структуре полимера. Это, например, молекулы целлюлозы, натурального каучука (*цис*-1,4-полиизопрен), белков и нуклеиновых кислот.

В формировании природных полимеров принимают участие соответствующие ферменты и катализаторы, которые обеспечивают направленное протекание реакций. В начальный период развития химии синтетических полимеров, когда еще не были найдены совершенные катализаторы синтеза, получали полимеры с нерегулярной структурой, малой молекулярной массой и вследствие этого с низкими физико-механическими показателями. По мере развития этой отрасли химической науки и производства были разработаны способы получения пространственно и химически регулярных полимеров (стереоспецифическая полимеризация) из промышленнодоступных мономеров (этилен, пропилен, стирол и др.), что привело к громадному росту производства различных полимеров. Большинство этих полимеров в природе не существует.

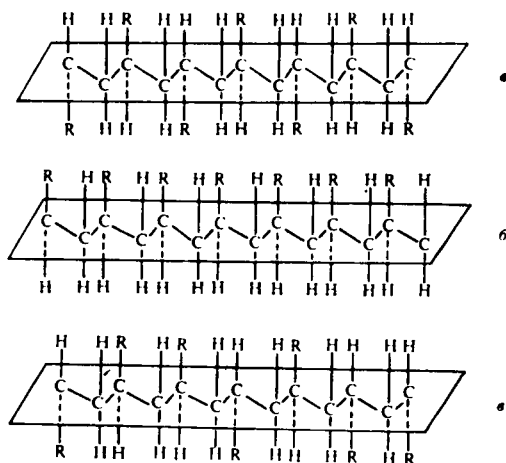
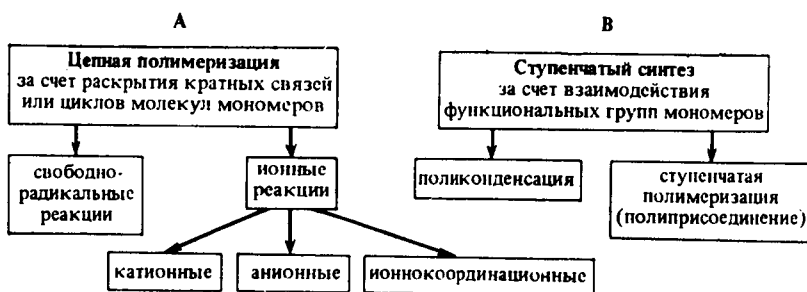


Рис. 3. Схема строения макромолекул полимеров:

а — синдиотактического; б — изотактического;
в — нерегулярного, атактического

2. Классификация способов получения синтетических полимеров

Синтетические полимеры получают в результате реакций многократного соединения мономерных структурных единиц (звеньев) в одну большую макромолекулу. Реакции их получения по своему характеру подразделяются на цепные и ступенчатые. Последние включают процессы ступенчатой полимеризации (полиприсоединения) и поликонденсации. Можно предложить следующую схему классификации процессов синтеза полимеров: они делятся на две большие группы, каждая из которых характеризуется присущими только ей закономерностями:



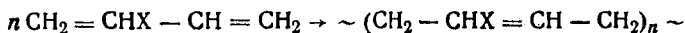
Процессы группы А представляют собой реакции соединения друг с другом большого числа мономерных молекул в линейные или разветвленные цепи или сетчатые структуры. Элементный состав исходных мономеров и образовавшихся полимеров одинаков, т. е. в результате реакций цепной полимеризации не происходит выделения каких-либо побочных низкомолекулярных продуктов.

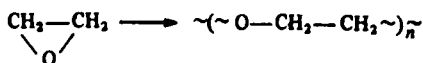
Процессы группы Б представляют собой реакции соединения друг с другом большого числа мономерных или олигомерных молекул путем взаимодействия их функциональных групп с образованием линейных, разветвленных или сетчатых структур. Каждый акт взаимодействия этих функциональных групп сопровождается выделением низкомолекулярного продукта (поликонденсация) или в них происходит перестройка атомов и групп атомов в одну устойчивую молекулярную структуру без выделения такого продукта реакции (ступенчатая полимеризация).

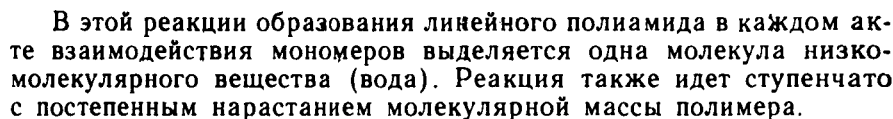
Примерами реакций группы А являются все процессы получения полимеров из этилена и его производных:



или бутадиена и его производных:




$$n \text{ NH}_2 - (\text{CH}_2)_6 - \text{NH}_2 + n \text{ HOOC} - (\text{CH}_2)_4 - \text{COOH} \rightarrow$$

$$\rightarrow \sim [\text{NH} - (\text{CH}_2)_6 - \text{NH} - \text{CO} - (\text{CH}_2)_4 - \text{CO}]_n \sim + (2n - 1) \text{ H}_2\text{O}$$

$$n\text{HO}-\text{R}-\text{OH} + n\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{R}'-\text{N}=\text{C}=\text{O} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \text{HO}-\left[\text{R}-\text{O}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NH}-\text{R}' \right]_n \text{N}=\text{C}=\text{O};$$
$$n \text{ } \text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_5-\text{NH}_2 \xrightarrow{(\text{NaOH})} \left[\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_5-\text{NH} \right]_n$$
$$\begin{aligned} & \text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_5-\text{NH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaO}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_5-\text{NH}_2 \longrightarrow \\ & \text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_5-\text{NH} \xrightarrow{\quad} \text{NaO}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_5-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_5-\text{NH}_2 \longrightarrow \\ & \text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_5-\text{NH} \xrightarrow{\quad} \text{NaO}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_5-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_5-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_5-\text{NH}_2 \text{ и т.д.} \end{aligned}$$

Характерной особенностью всех полимеров является большая длина их молекулярных цепей, которая значительно превышает поперечные размеры молекул (степень полимеризации n составляет десятки, сотни тысяч мономерных единиц, а поперечные размеры эквивалентны поперечному размеру молекулы мономера).

3. Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение

Состав и строение макромолекул зависят не только от химического состава и строения молекул мономера, но и от способа, с помощью которого осуществлено соединение малых молекул в большие. При этом как в цепных, так и в ступенчатых процессах синтеза полимеров невозможно представить себе случай, когда все образующиеся макромолекулы имели бы одинаковую степень полимеризации, т. е. одинаковую молекулярную массу. В любом образце полимера присутствуют вместе макромолекулы разных размеров, т. е. любой полимер неоднороден по молекулярной массе. Эта полимолекулярность является одним из основных понятий в химии и физике полимеров. Существенные прочностные свойства полимеров проявляются при довольно больших значениях молекулярной массы (5—10 тыс. ед.) и далее возрастают с ее увеличением. Регулирование молекулярной массы полимера в процессе синтеза является, таким образом, важным фактором влияния на его механические свойства.

Полимолекулярность, или полидисперсность, полимеров заложена уже в самом характере процессов синтеза, в их статистичности. Любой образец полимера может быть представлен набором отдельных фракций, состоящих из макромолекул приблизительно одинакового размера. Очевидно, что число таких фракций может быть бесконечно большим, и даже отдельную фракцию нельзя получить с абсолютно одинаковыми по размеру макромолекулами.

Помимо средней молекулярной массы полимер может быть охарактеризован еще типом распределения по молекулярным массам, т. е. по молекулярно-массовому распределению (ММР).

ММР полимера оказывает существенное влияние на его физико-механические свойства.

Кривая 1 на рис. 4 соответствует так называемому узкому ММР, когда основная масса полимера содержит фракции с молекулярной массой около 8000, а доля фракций с меньшими или большими значениями молекулярных масс значительно меньше. Кривая 2 соответствует широкому молекулярно-массовому распределению, когда содержание фракций с близкими значениями молекулярных масс велико, а содержание преобладающей фракции (молекулярная масса около 15000) лишь незначительно больше в сравнении с другими фракциями (например, молекулярной массы 12000 или 20000).

Повышенное содержание высокомолекулярных фракций в полимере сообщает ему более высокие прочностные свойства, повышенную твердость и температуростойкость. Начало пластического течения таких полимеров смещается в область более высоких температур. Полимеры с бóльшим содержанием низкомолекулярных фракций имеют низкие прочностные свойства и в целом характеризуются худшими механическими свойствами. Средняя молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение являются важными контрольными величинами при получении полимеров с нужными механическими свойствами.

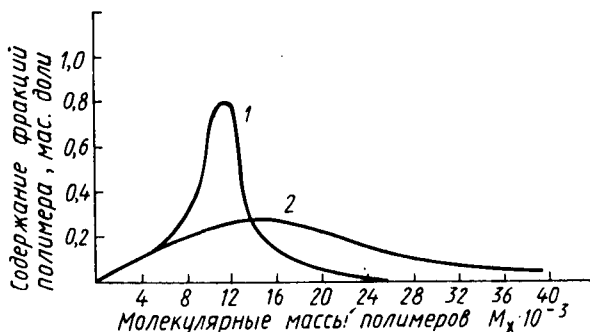


Рис. 4. Дифференциальные кривые для полимеров с различным молекулярно-массовым распределением:

1 — узким (преобладают фракции с молекулярными массами $8-14 \cdot 10^3$); 2 — широким (много фракций с разными молекулярными массами — от $4 \cdot 10^3$ до $32 \cdot 10^3$)

Поскольку молекулярная масса полимера является среднестатистической величиной, то очевидно, что различные методы определения дают и разные ее значения. Если метод определения слабо чувствителен к молекулам малого размера, то значение молекулярной массы получится выше, чем в случае, если метод одинаково чувствителен к макромолекулам любого размера. Поэтому значение молекулярной массы, полученное с помощью какого-либо одного метода, не может точно характеризовать соотношение больших и сравнительно малых молекул в данном полимере. Методы определения молекулярной массы полимера в целом или молекулярных масс отдельных фракций обычно объединяют в две группы — среднечисловые и среднемассовые.

К *среднечисловым* относят методы, основанные на определении числа молекул в разбавленных растворах полимеров: понижение температуры замерзания раствора (криоскопия), повышение температуры кипения раствора (эбулиоскопия), определение числа концевых групп в макромолекулах, измерение осмотического давления раствора. Получаемое при этих измерениях значение *среднечисловой молекулярной массы* $\bar{M}_n$ представляет собой суммарную

массу всех молекул в образце полимера, отнесенную к одной среднестатистической молекуле: $\bar{M}_n = \sum N_i M_i / \sum N_i$, где i изменяется от 1 до ∞ , а N_i — число молекул с молекулярной массой M_i .

К *среднемассовым* относят такие методы определения молекулярной массы, которые основаны на установлении массы отдельных, макромолекул: измерение скорости седиментации, скорости диффузии, светорассеяния в растворах полимеров. Значение *среднемассовой молекулярной массы* $\bar{M}_w$ представляет собой

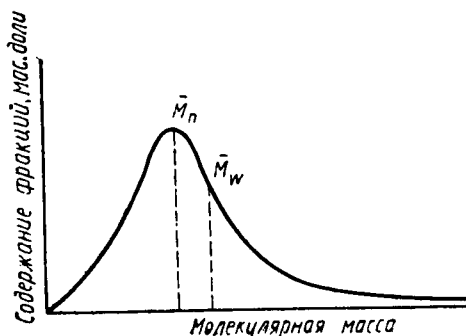


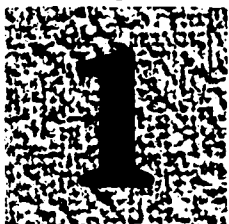
Рис. 5. Кривая молекулярно-массового распределения полимера; положения значений молекулярных масс: $\bar{M}_n$ — среднечисловой, $\bar{M}_w$ — среднемассовой

произведением массы всех фракций полимера на молекулярную массу фракции, отнесенное к массе одной фракции: $\bar{M}_w = \sum W_i M_i / \sum W_i = \sum N_i M_i^2 / (\sum N_i M_i)$, где W_i — масса фракции с молекулярной массой M_i , т. е. $W_i = N_i M_i$; N_i — число молекул с молекулярной массой M_i .

Близка к среднемассовому значению *средневязкостная молекулярная масса* полимера, которая определяется измерением вязкости разбавленных растворов.

В случае если полимер состоит из одной фракции с очень близкими друг к другу размерами молекул ($\bar{M}_n \approx \bar{M}_w$), он называется *монодисперсным*. Во всех остальных случаях $\bar{M}_w > \bar{M}_n$ и отношение $\bar{M}_w / \bar{M}_n > 1$ является мерой *полидисперсности* полимера. Обычно на кривой молекулярно-массового распределения полимера значение $\bar{M}_n$ приходится на максимум, т. е. на фракцию, доля которой в составе полимера наибольшая, а значение $\bar{M}_w$ сдвинуто вправо по оси абсцисс (рис. 5).

Часть



Методы получения и структура основных типов полимеров

Изложенные во введении краткие сведения о строении полимеров и их макромолекул позволяют представить важное значение методов синтеза полимеров для прогнозирования их основных свойств и регулирования структуры. Сюда относятся такие важные показатели характеристик полимеров, как размер и вид их макромолекул, т. е. степень полимеризации, линейность, разветвленность, сетчатость молекулярных структур; конфигурация звеньев мономеров в цепях и порядок их чередования; присутствие в цепи одинаковых или различных по химической природе звеньев. Все эти показатели задаются при синтезе полимера, а поэтому знание механизма этого процесса является важным этапом на пути к управлению основными свойствами полимера как при его переработке, т. е. в технологических стадиях производства изделий, так и при эксплуатации готовых изделий, прогнозировании сроков их службы, возможности работы в различных условиях. Иными словами, конструировать полимерные изделия, определять области применения тех или иных полимеров возможно без знания условий получения полимеров и связанных с ними основных их структурных характеристик.

ГЛАВА 1

Свободнорадикальная полимеризация

Широкое распространение среди методов синтеза полимеров получила *свободнорадикальная полимеризация*, принципиальный механизм которой еще в 30-х годах установлен в работах С. С. Медведева, Г. Штаудингера и др.

Она является одним из способов соединения мономеров с образованием макромолекулы, суть которых состоит в присоединении все новых и новых мономеров к первоначально образовавшемуся активному центру. Необходимость присоединения многих мономеров

ров к начальному активному центру — свободному радикалу — увеличивает вероятность «искажений» в структуре: присоединения мономеров не в том порядке, в каком процесс начался, присоединения примесей, прекращение роста макромолекулы по разным причинам и т. д. Поэтому способ инициирования роста макромолекулы и условия, в которых этот рост протекает, оказывают решающее влияние на структуру, а значит, и на свойства полимера. Называя какой-либо конкретный полимер, необходимо называть и способ его получения, поскольку один и тот же полимер, полученный разными способами, может иметь существенно различные свойства.

1.1. Общие сведения и механизм реакций

Свободнорадикальная полимеризация представляет собой разновидность цепных реакций, которые широко распространены как в химии низко-, так и высокомолекулярных соединений (реакции хлора и водорода, водорода и кислорода, окисление углеводов и др.). Такие реакции протекают под влиянием свободных радикалов, образующихся в начале процесса и реагирующих далее с нейтральными молекулами с образованием новых реакционноспособ-

ных радикалов по схеме $R^{\cdot} + C \equiv C \rightleftharpoons R - \underset{\cdot}{\underset{|}{C}} - \overset{|}{\underset{\cdot}{C}}$. В цепных реакциях

низкомолекулярных соединений в каждом элементарном акте взаимодействия образуются вновь низкомолекулярные соединения (кинетическая цепь реакций). При свободнорадикальной полимеризации в каждом элементарном акте не только образуется новый радикал, но и происходит присоединение новой нейтральной молекулы к радикалу, т. е. кинетическая цепь реакций воплощается в материальную цепь образующегося макрорадикала, и эта цепь растет до образования нейтральной макромолекулы полимера.

Практически все промышленные мономеры, применяемые для полимеризации по типу цепных реакций, представляют собой производные этилена и бутадиена (см. ниже описание отдельных представителей промышленных многотоннажных полимеров).

Свободнорадикальная полимеризация имеет три характерные для цепных реакций стадии: инициирование, рост и обрыв цепи.

На стадии инициирования реакции необходимо, чтобы в системе осуществилось получение (генерирование) свободных радикалов в результате теплового воздействия (термическое инициирование), светового (фотоинициирование), радиоактивного облучения (радиационное инициирование), химическими инициаторами (химическое радикальное инициирование) и др.

Термическое инициирование применяется редко, так как связано с большими затратами энергии и при этом плохо поддаются регулированию и реакция, и свойства готового полимера. Фотоинициирование применяется главным образом для изучения механизма

реакций полимеризации. Оно состоит в возбуждении молекулы мономера в результате поглощения кванта света и в генерировании затем свободных радикалов. В отличие от термической полимеризации скорость фотополимеризации не зависит от температуры. Скорость растет с увеличением интенсивности облучения. В этом случае подтверждением цепного характера реакции является протекание полимеризации после удаления источника света (рис. 1.1).

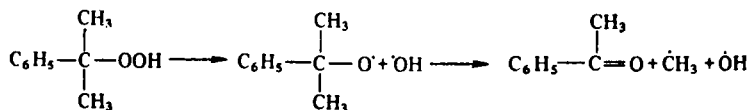
Радиационная полимеризация в принципе аналогична фотополимеризации. Скорость ее также растет с увеличением интенсивности облучения и не зависит от температуры. Скорость радиационной и фотополимеризации может быть увеличена добавлением веществ, которые легко распадаются под действием радиационного излучения или света (так называемые сенсibilизаторы полимеризации), например полигалогениды — CCl_4 , C_2Cl_6 и др.

Термический, фото- и радиационный способы иницирования цепной реакции полимеризации либо малоэффективны, либо сопровождаются протеканием различных побочных явлений (разветвление, деструкция цепей и т. д.). Поэтому на практике чаще всего применяется химическое иницирование, которое осуществляется специально вводимыми в систему легко распадающимися на радикалы веществами — *инициаторами*. Наиболее распространены среди них пероксиды, азо- и диазосоединения. Распад этих соединений на радикалы может быть осуществлен различными способами, включая нагревание, фотохимическое разложение и др.

Например, при легком нагревании пероксид бензоила распадается по схеме



а гидропероксид изопропиленбензола — так:



Динитрил азоизомасляной кислоты (азо-бис-изобутиронитрил) распадается с выделением азота:

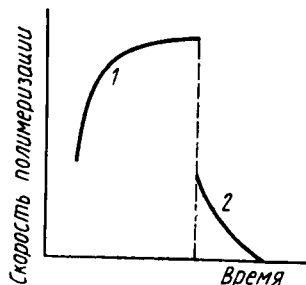
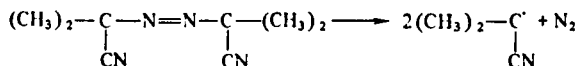
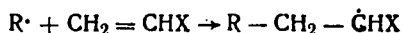


Рис. 1.1. Скорость полимеризации (скорость превращения мономера в полимер):

1 — при действии света; 2 — после удаления источника света

Свободные радикалы ($R^\cdot$) легко реагируют с молекулой мономера

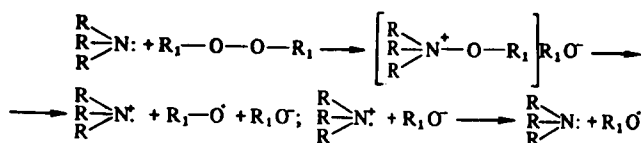


которая становится свободным радикалом и реагирует со следующей молекулой мономера и таким образом осуществляется реакция роста цепи. Поскольку стабильность радикалов, образующихся при распаде пероксидов, азосоединений и других инициаторов, разная, скорость их реакции с молекулами мономера, а следовательно, и скорость полимеризации различны. Для облегчения распада инициаторов и снижения энергии активации стадии иницирования в реакцию вводят восстановители (амины и другие соединения, соли металлов переменной валентности).

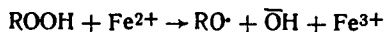
Применение для иницирования реакций свободнорадикальной полимеризации *окислительно-восстановительных систем* широко распространено в промышленности производства полимеров. Прежде всего это связано с существенным снижением энергии активации распада инициаторов на свободные радикалы и уменьшением таким образом энергетических затрат в производственных условиях. Так, в присутствии окислительно-восстановительных систем энергия активации стадии иницирования полимеризации снижается от 146 до 50—84 кДж/моль.

Рассмотрим отдельные примеры такого действия окислительно-восстановительных систем при иницировании свободнорадикальной полимеризации.

В присутствии третичных аминов, имеющих в молекуле неподеленную пару электронов на атоме азота, распад пероксида происходит по следующему механизму:

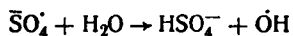
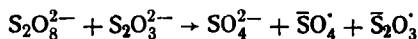


В качестве восстановителей применяются соли железа (II), сульфиты, тиосульфаты, оксикислоты. Иницирование распада гидропероксида, например, в присутствии солей железа (II) протекает по следующей схеме:



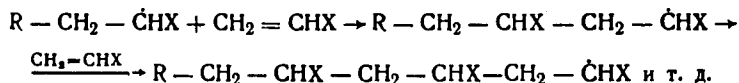
Введение в систему восстановителя (ронгалит $HO-CH_2-SO_2Na$) позволяет легко переводить ионы железа (III) в ионы железа (II), и цикл распада инициатора таким образом вновь повторяется.

Система персульфат—тиосульфат, являющаяся чисто неорганической окислительно-восстановительной иницирующей системой, действует по схеме

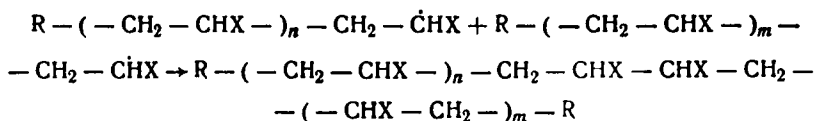


Образующиеся свободные радикалы инициируют полимеризацию мономеров. Рост полимеризационной цепи, которая является не только кинетической, но и материальной цепью, происходит в результате последовательного присоединения молекул мономера к образовавшимся радикалам растущей макромолекулы.

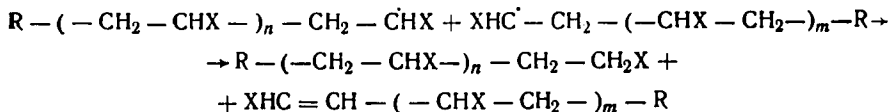
Стадия роста цепи представляет собой последовательное взаимодействие растущих свободных радикалов с молекулами мономера, что приводит в итоге к образованию макромолекулы полимера:



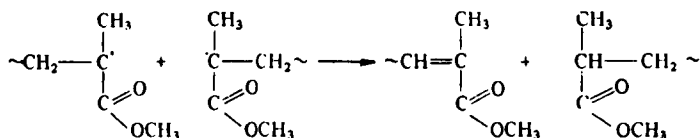
Нейтральная макромолекула образуется на *стадии обрыва цепи*, энергия активации которой 8—17 кДж/моль:



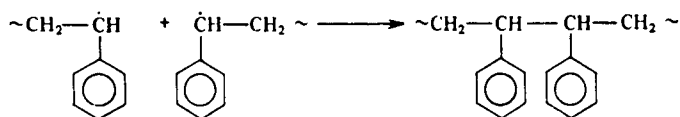
Такой обрыв цепи происходит в результате столкновения двух растущих макрорадикалов (*рекомбинация*). Возможно также *диспропорционирование* таких радикалов с образованием двух нейтральных молекул:



Вид реакции обрыва цепи при свободнорадикальной полимеризации (рекомбинация или диспропорционирование) зависит от ряда факторов, в частности от строения молекулы мономера. Если мономер содержит громоздкий по размеру или электроотрицательный по химической природе заместитель, то столкновения таких растущих радикалов друг с другом не происходит и обрыв цепи осуществляется путем диспропорционирования. Такой механизм имеет место при полимеризации метилметакрилата:



При полимеризации стирола преобладающим видом обрыва цепи является реакция рекомбинации растущих макрорадикалов:



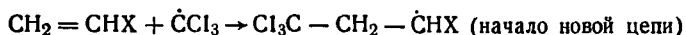
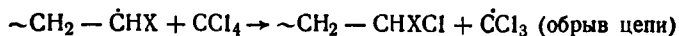
Причиной обрыва цепи может быть также присоединение к макрорадикалу низкомолекулярных веществ, присутствующих в системе (инициаторы, ингибиторы и др.).

Время жизни растущих радикалов мало (обычно несколько секунд). По мере роста радикалов увеличивается вязкость системы и вследствие уменьшения подвижности макрорадикалов скорость обрыва цепи путем рекомбинации снижается. Время жизни радикалов возрастает также при снижении температуры. Рост времени жизни макрорадикалов при увеличении вязкости системы приводит к интересному явлению — ускорению полимеризации на поздних стадиях (*гель-эффект*) вследствие увеличения концентрации макрорадикалов.

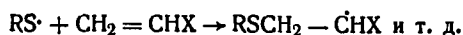
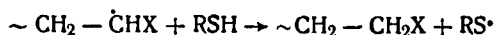
Как можно видеть из приведенных схем реакций роста и обрыва цепи, образуются макромолекулы полимера разной молекулярной массы. Широкий разброс значений молекулярной массы для образца полимера обычно приводит к ухудшению его механических свойств. Поэтому при получении полимера стремятся регулировать его молекулярную массу, что можно осуществить путем направленного изменения скорости роста цепи.

Для этой цели пользуются реакцией передачи цепи, которая заключается в том, что вводимое в систему вещество — регулятор — обрывает растущую цепь, но при этом само становится свободным радикалом и начинает новую кинетическую цепь реакции полимеризации.

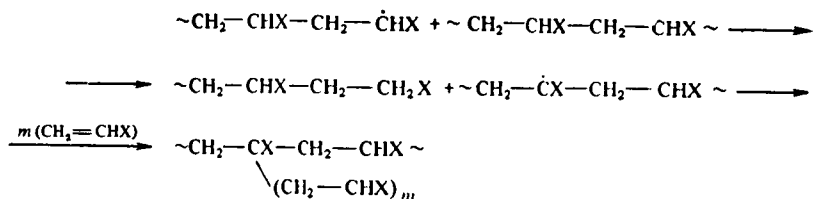
Таким образом, в этом случае обрывается материальная цепь, а кинетическая продолжается, в то время как в обычной реакции обрыва происходит обрыв как кинетической, так и материальной цепи. Роль агентов передачи цепи могут выполнять растворитель (особенно активны галогенсодержащие соединения, например CCl_4), мономер или специально вводимые вещества (регуляторы), например меркаптаны:



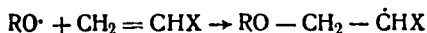
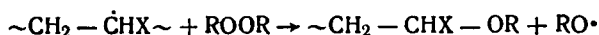
или



Во всех случаях происходит рост новой макромолекулы полимера на каждый акт передачи цепи. Передача цепи может произойти также на молекулу полимера. В этом случае образуется разветвленная макромолекула:



При больших концентрациях инициатора, например пероксида, может произойти его *индуцированный распад*, также приводящий к развитию реакций передачи цепи (в этом случае инициатор выступает в роли передатчика цепи):



и далее происходит рост макромолекулярной цепи.

Повышение температуры и увеличение количества агента передачи цепи (например, галогенсодержащих углеводородов) приводят к резкому возрастанию скорости реакции передачи цепи, и эта реакция подавляет другие стадии полимеризации, так что образуются индивидуальные низкомолекулярные вещества, которые можно разделить (*реакция теломеризации*). Они содержат концевые группы из продуктов расщепления агента передачи цепи и являются активными в различных химических реакциях, в частности для получения новых полимеров.

Так, теломеризация этилена в среде тетрахлорида углерода протекает с образованием индивидуальных продуктов (тетрахлорпентан, тетрахлоргептан и др.):



1.2. Кинетические закономерности

Рассмотрение кинетических закономерностей реакций дает возможность делать важные теоретические и практические выводы о влиянии различных факторов на эти реакции. Здесь мы рассмотрим некоторые кинетические закономерности в применении к реакциям полимеризации по свободнорадикальному механизму.

В соответствии с изложенным выше общая скорость реакции цепной радикальной полимеризации является алгебраической суммой скоростей трех ее стадий:

$$v_{\text{общ}} = v_{\text{и}} + v_{\text{р}} - v_{\text{обр}},$$

где $v_{\text{общ}}$ — общая скорость реакции полимеризации; $v_{\text{и}}$, $v_{\text{р}}$, $v_{\text{обр}}$ — соответственно скорости реакций иницирования, роста и обрыва цепи.

Рассмотрим случай реакции свободнорадикальной полимеризации, когда инициирование осуществляется с помощью химических инициаторов (пероксиды, азосоединения), а обрыв цепи происходит при столкновении двух растущих макрорадикалов либо их рекомбинацией, либо путем диспропорционирования. Очевидно, что скорость инициирования пропорциональна концентрации введенного инициатора:

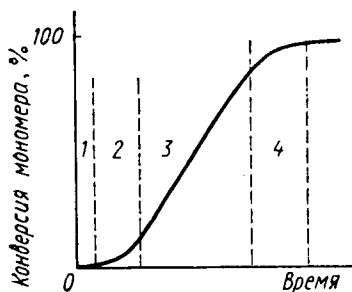
$$v_{\text{и}} = K_{\text{и}} [I],$$

где $K_{\text{и}}$ — константа скорости реакции инициирования радикальной полимеризации; $[I]$ — концентрация введенного инициатора. Скорость роста цепи пропорциональна произведению концентраций растущих макрорадикалов и свободного мономера, так как рост реакционной (и одновременно материальной) цепи происходит путем взаимодействия образовавшихся в системе свободных радикалов с молекулами мономера:

$$v_{\text{р}} = K_{\text{р}} [M\cdot] [M],$$

Рис. 1.2. Типичная кинетическая кривая цепной радикальной полимеризации:

1 — ингибирование; 2 — ускорение полимеризации (скорость растет со временем); 3 — стационарный период (скорость полимеризации постоянная); 4 — замедление полимеризации (скорость уменьшается со временем)



где $K_{\text{р}}$ — константа скорости реакции роста цепи; $[M\cdot]$ и $[M]$ — концентрации растущих макрорадикалов и мономера соответственно.

Скорость реакции обрыва цепи по рассматриваемым механизмам рекомбинации или диспропорционирования требует соударения двух растущих макрорадикалов, т. е. пропорциональна квадрату их концентрации:

$$v_{\text{обр}} = K_{\text{обр}} [M\cdot]^2.$$

Типичная кинетическая кривая, описывающая конверсию мономера (т. е. превращение мономера в полимер в результате полимеризации) в зависимости от времени, имеет S-образный вид (рис. 1.2).

Как видно из рис. 1.2, на кривой можно выделить пять участков по значениям скоростей основной реакции превращения мономера в полимер в результате полимеризации: 1) *участок ингибирования*, где концентрация свободных радикалов мала и они не могут начать цепной процесс полимеризации; 2) *участок ускорения полимеризации*, где начинается основная реакция превращения мономера в полимер, причем скорость растет; 3) *участок стационарного состояния*, где происходит полимеризация основного количества мономера при постоянной скорости (прямолинейная зависимость

конверсии от времени); 4) *участок замедления реакции*, где скорость реакции уменьшается в связи с убылью содержания свободного мономера; 5) *прекращение основной реакции* после исчерпания всего количества мономера.

Наибольший интерес для кинетического анализа представляет стационарный период реакции полимеризации, когда при постоянной скорости происходит полимеризация основной части мономера. Это возможно, если количество вновь образующихся свободных радикалов (стадия инициирования) равно количеству исчезающих макрорадикалов (стадия обрыва реакционной и материальной цепей), т. е. $v_i = v_{обр}$. Отсюда $K_i[I] = K_{обр}[M\cdot]^2$.

Теперь можно выразить неизвестную и трудно измеримую концентрацию растущих макрорадикалов через известную концентрацию инициатора:

$$[M\cdot] = \sqrt{\frac{K_i}{K_{обр}} [I]} = K_I \sqrt{[I]}.$$

Тогда $v_p = K_p K_I \sqrt{[I]} [M]$.

В основной части стационарного периода концентрацию непрореагировавшего мономера $[M]$ можно считать постоянной (она значительно выше концентрации растущих макрорадикалов), и

$$v_p = K'_p \sqrt{[I]}.$$

Таким образом для стационарного периода постоянная скорость превращения мономера в полимер пропорциональна квадратному корню из концентрации инициатора. Последняя известна и задается до начала реакции.

Степень полимеризации n (т. е. число звеньев мономерных единиц в одной среднестатистической макромолекуле) по определению пропорциональна скорости реакции роста цепи и обратно пропорциональна скорости реакции обрыва цепи, так как нейтральная макромолекула образуется в результате столкновения двух растущих макрорадикалов:

$$n = \frac{v_p}{v_{обр}} = \frac{K_p [M\cdot] [M]}{K_{обр} [M\cdot]^2} = \frac{K_p [M]}{K_{обр} [M\cdot]} = K_n \frac{1}{[M\cdot]} = K'_n \frac{1}{\sqrt{[I]}}.$$

Иными словами, степень полимеризации n , следовательно, средняя молекулярная масса полимера при свободнорадикальной полимеризации обратно пропорциональны квадратному корню из концентрации инициатора.

Как видим, параметры процесса полимеризации и размер образующихся макромолекул полимера для основного периода превращения мономера в полимер могут быть легко выражены через задаваемую известную величину — концентрацию химического инициатора процесса свободнорадикальной полимеризации. Физический смысл этих положений заключается в том, что с ростом кон-

центрации инициатора растет и число радикалов, образующихся в системе. Эти радикалы реагируют с большим числом молекул мономера и тем увеличивают скорость их превращения в растущие макрорадикалы. Однако при общем увеличении концентрации радикалов увеличивается и вероятность их столкновения друг с другом, т. е. обрыва цепи полимеризации, что приводит к снижению средней молекулярной массы полимера.

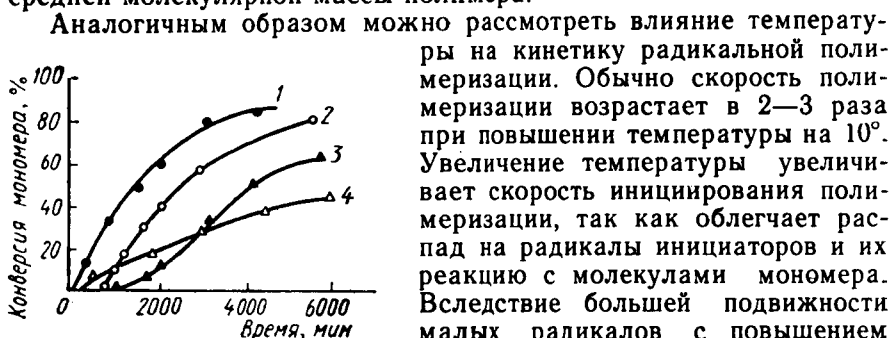


Рис. 1.3. Термическая полимеризация стирола при 100°C в присутствии ингибиторов и замедлителей: 1 — без добавок; 2 — 0,1% бензохинона (ингибитор); 3 — 0,2% нитробензола (ингибитор); 4 — 0,5% нитробензола (замедлитель)

Аналогичным образом можно рассмотреть влияние температуры на кинетику радикальной полимеризации. Обычно скорость полимеризации возрастает в 2—3 раза при повышении температуры на 10°. Увеличение температуры увеличивает скорость иницирования полимеризации, так как облегчает распад на радикалы инициаторов и их реакцию с молекулами мономера. Вследствие большей подвижности малых радикалов с повышением температуры увеличивается вероятность их столкновения друг с другом (обрыв цепи путем диспропорционирования или рекомбинации) или с низкомолекулярными примесями. В результате молекулярная масса полимера в целом уменьшается (средняя степень полимеризации уменьшается с ростом температуры), а также увеличивается доля низкомолекулярных фракций в полимере. Возрастает число побочных реакций, приводящих к образованию разветвленных молекул, увеличивается нерегулярность при построении цепи полимера вследствие возрастания доли типов соединения мономера «голова к голове» и «хвост к хвосту».

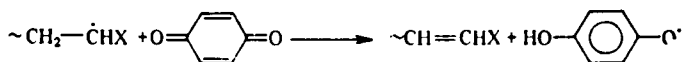
Как видно из рис. 1.2, регулирование кинетических закономерностей реакции радикальной полимеризации можно осуществлять в основном двумя путями. Во-первых, изменять время до начала полимеризации, т. е. величину индукционного периода, длительность которого измеряется длиной участка ингибирования по оси абсцисс. Поскольку для начала процесса полимеризации необходимо создать некоторую критическую концентрацию свободных радикалов инициатора (на участке ингибирования, т. е. в индукционном периоде, она ниже) можно вводить вещества, реагирующие с начальными радикалами и приводящие к их гибели, и таким образом увеличивать длину индукционного периода. Это часто необходимо делать в технологии производства полимеров для предотвращения преждевременной полимеризации в неконтролируемых условиях.

Во-вторых, можно изменять наклон прямолинейного участка кинетической кривой к оси абсцисс, например для большей равномерности процесса уменьшать скорость полимеризации, что дает возможность легче регулировать молекулярную массу. Для этих целей в систему вводятся специальные низкомолекулярные вещества, которые называются *ингибиторами* в том случае, когда они меняют длительность индукционного периода, или *замедлителями* полимеризации, если они меняют ее скорость. Такими веществами являются бензохинон, нитробензол и др. (рис. 1.3).

Замедлитель выполняет двоякую роль: снижает концентрацию радикалов и уменьшает время их жизни, что приводит к снижению длины полимерной цепи. Ингибитор не влияет на скорость полимеризации, но предотвращает начало инициирования цепи, увеличивая индукционный период на кинетической кривой полимеризации. Длительность индукционного периода обычно пропорциональна количеству введенного ингибитора. Одно и то же вещество может выступать и как ингибитор, и как замедлитель, и как регулятор полимеризации в зависимости от природы полимеризуемого мономера.

В этом отношении особенно интересен кислород, который, например, замедляет полимеризацию винилацетата и ускоряет полимеризацию стирола. При больших давлениях и высоких температурах кислород способствует полимеризации этилена, что используется при промышленном производстве полиэтилена высокого давления. Кислород образует пероксиды или гидропероксиды при взаимодействии с мономерами или растущими цепями. В зависимости от стабильности промежуточных пероксидов или гидропероксидов они могут либо увеличивать концентрацию радикалов и ускорять полимеризацию, либо дезактивировать имеющиеся радикалы и замедлять или даже ингибировать полимеризацию.

Бензохинон, например, действует следующим образом:



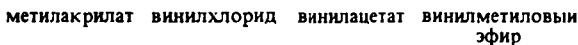
Образующийся семихиноидный радикал мало реакционноспособен и участвует в реакции обрыва цепи, присоединяясь к растущему макрорадикалу:



1.3. Активность различных мономеров и их радикалов в реакциях свободнорадикальной полимеризации

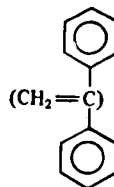
В реакциях радикальной полимеризации способно участвовать абсолютное большинство выпускаемых промышленностью мономеров этиленового ряда, а также бутadiен и его производные (изопрен, хлоропрен). Однако активность мономеров в этих реакциях существенно зависит от природы заместителей при атомах углерода. Рассмотрим сравнительную активность мономеров на примере

В результате активность мономеров винилового ряда изменяется следующим образом:

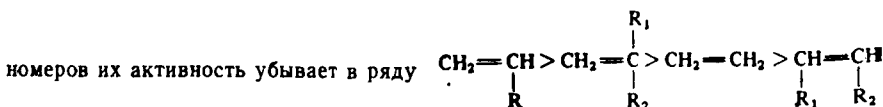


30

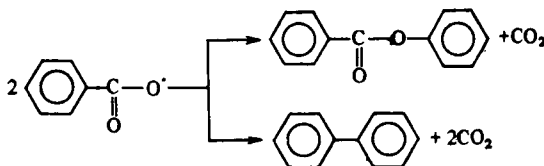
Активность мономеров в реакциях радикальной полимеризации существенно зависит не только от природы, но и от числа одинаковых или разных заместителей в молекуле мономера. Так, наличие двух бензольных колец при одном атоме углерода в молекуле мономера полностью подавляет его способность к полимеризации из-за сильной стабилизации неспаренного электрона



При наличии двух разных по природе заместителей в молекулах виниловых мономеров их активность убывает в ряду



Следует учитывать, кроме того, что активность радикалов зависит и от условий проведения реакции полимеризации. Обычно часть радикалов дезактивируется тем или иным путем, не участвуя в основной реакции иницирования или роста цепи. Это приводит к снижению их активности по сравнению с теоретически возможной, причем снижение тем больше, чем выше степень полимеризации, ниже температура полимеризации, меньше конверсия мономера, меньше концентрация мономера в системе. Если молекулы или радикалы инициатора окружены молекулами растворителя (при полимеризации мономера в растворе), то растет доля их непроизводительного расхода в различных побочных реакциях:



Образование стабильных продуктов вторичных превращений радикалов пероксида бензоила или азо-бис-изобутиронитрила приводит к гибели радикалов и уменьшает скорость иницирования.

1.4. Возможные структуры полимеров, получающихся по свободнорадикальной полимеризации

Рассмотренные выше основные закономерности свободнорадикальной полимеризации определяют структуру, состав, а следовательно, и свойства образующихся полимеров. Одна из главных особенностей радикальной полимеризации состоит в том, что по длине одной макромолекулы могут существовать различные типы соединения звеньев мономеров друг с другом («голова к хвосту», «голова к голове», «хвост к хвосту»). Это обусловлено тем обстоятельством,

ством, что в полимеризующейся системе свободный радикал растущей макромолекулы может атаковать молекулу мономера с любого ее конца, если отсутствуют какие-либо причины, способствующие ориентации этой молекулы в поле свободного радикала. Этими причинами могут быть: поляризация молекулы мономера, т. е. наличие у нее диполя вследствие электроотрицательных или электроположительных свойств заместителя при двойной связи; снижение температуры полимеризации и уменьшение по этой причине хаотичности теплового движения молекул мономера; наличие какой-либо ориентирующей поверхности введенных добавок, на которых адсорбируются свободные радикалы и протекает их реакция с молекулами мономера и др.

Во всех этих случаях в структуре макромолекул будет преобладать химическая регулярность чередования звеньев по типу «голова к хвосту» ($\sim \text{CH}_2-\text{CHX}-\text{CH}_2-\text{CHX}-\text{CH}_2-\text{CHX} \sim$) и снижаться доля их нерегулярных чередований ($\sim \text{CH}_2-\text{CHX}-\text{CHX}-\text{CH}_2-\text{CHX}-\text{CH}_2 \sim$ и $\sim \text{CH}_2-\text{CHX}-\text{CHX}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHX} \sim$). Полимеры с регулярным чередованием звеньев мономера в структуре обладают лучшими механическими свойствами, более стабильны при различных видах химических или физических воздействий на них, характеризуются лучшей воспроизводимостью комплекса свойств после синтеза.

Особо следует остановиться на влиянии температуры полимеризации на структуру и свойства полимеров, полученных при свободнорадикальной полимеризации. Снижение температуры положительно сказывается не только на регулярности чередования звеньев в цепи, но и на величине молекулярной массы (она растет вследствие уменьшения вероятности обрыва реакционной цепи при уменьшении подвижности макрорадикалов). Снижается или полностью отсутствует разветвленность макромолекул (при низких температурах вероятность отрыва водорода от макромолекулы свободным радикалом меньше, чем вероятность его реакции с двойными связями молекул мономера вследствие меньшей энергии активации последней). Наконец, при более низких температурах сужается молекулярно-массовое распределение полимера, так как подвижность макрорадикалов уменьшается и снижается доля их столкновений при малых степенях полимеризации, что уменьшает долю низкомолекулярной фракции.

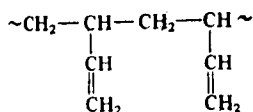
Однако при более низких температурах снижается общая скорость полимеризации и для поддержания ее на уровне оптимальной производительности оборудования приходится применять окислительно-восстановительные системы для иницирования распада молекул инициатора или специально вводить активирующие этот распад добавки (так называемые *промоторы полимеризации*).

При свободнорадикальной полимеризации, как правило, нет порядка в пространственном расположении заместителей у мономерных звеньев. Это объясняется отсутствием координирующего

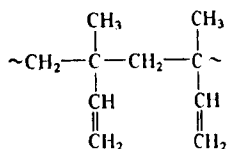
действия при присоединении каждой следующей молекулы мономера к свободнорадикальному концу растущей макромолекулы. Однако, в некоторых случаях такое координирующее действие проявляется, и тогда в макромолекулах полимера расположение заместителей в мономерных звеньях цепи пространственно упорядочено.

По сравнению с мономерами винилового ряда мономеры диенов дают большее разнообразие структур макромолекул, так как каждая молекула мономеров диенового ряда содержит две двойные связи. Этим обусловлена трудность воспроизводства структуры полимеров диенов при радикальной полимеризации, и поэтому она используется лишь для промышленного получения полихлоропрена из активного и поляризованного мономера хлоропрена.

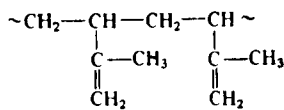
У полидиенов может существовать пять основных типов соединения звеньев в макромолекуле — в положениях 1—4, 1—1, 4—4, 1—2 и 3—4. В двух последних случаях полидиены можно рассматривать как полимеры винилового ряда:



полибутадиен-1,2

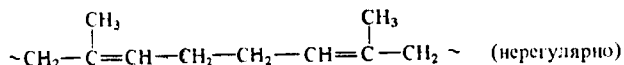
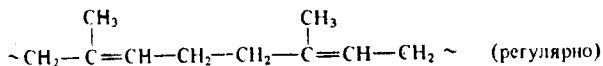


полиизопрен-1,2

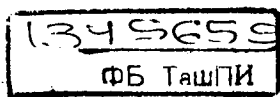


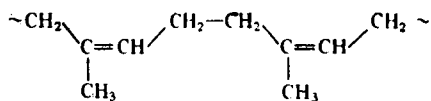
полиизопрен-3,4

При соединении звеньев мономеров диенов в цепи в положениях 1—1 и 4—4 нарушается регулярность их чередования для несимметричных молекул (изопрен, хлоропрен):

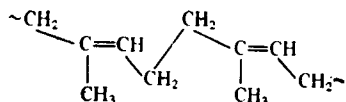


Кроме того, для полидиенов-1,4 возможно различное пространственное расположение CH_2 -групп в цепях относительно плоскости двойной связи (*цис*- и *транс*-изомеры):





цис-1,4-полиизопрен—
эластомер



транс-1,4-полиизопрен—
гуттаперча, пластик

Аналогичные структуры образуются у полибутадиена и полихлоропрена.

При свободнорадикальной полимеризации по длине цепи каждой макромолекулы могут существовать все виды структур полидиенов, что приводит к нестабильности и невоспроизводимости свойств таких полимеров. Структуры типа 1—4 формируются обычно только в *транс*-положениях. В цепи эластомера полихлоропрена подавляющее большинство звеньев располагается в виде *транс*-1,4-изомеров, и поэтому он производится в промышленном масштабе методом свободнорадикальной полимеризации. Полибутадиен и полиизопрен ценны как эластомеры только при абсолютном преобладании структуры *цис*-1,4-изомеров, и поэтому в промышленности их получают методами ионно-координационной полимеризации (см. ниже).

Для полимеров винилового ряда метод свободнорадикальной полимеризации приводит к преимущественному чередованию звеньев в положении «голова к хвосту», что обеспечивает достаточный уровень свойств полимеров, несмотря на отсутствие пространственной регулярности их макромолекул. Поэтому основная масса промышленных полимеров этого типа производится методами свободнорадикальной полимеризации (полистирол, полиакрилонитрил, полиметилметакрилат, поливинилхлорид, поливинилацетат и др.).

Таким образом, свободнорадикальная полимеризация — один из видов цепных процессов синтеза полимеров. Как сравнительно простой способ получения полимеров, она широко применяется в промышленности. Поляризация исходных молекул мономера облегчает их реакции с радикалами инициатора при химическом иницировании или при физических методах генерации радикалов, причем электроноакцепторные заместители способствуют большей стабильности радикалов мономера и растущих цепей. Этот процесс можно регулировать различными приемами как по скорости конверсии мономера, так и по величине молекулярной массы полимера. Для этого используют добавки низкомолекулярных веществ, выполняющих функции ингибиторов или замедлителей реакции, а также осуществляющих передачу реакционной цепи или снижающих энергию активации распада инициаторов на радикалы. Зна-

ние закономерностей свободнорадикальной полимеризации позволяет управлять структурой полимера, а следовательно, и его физическими и механическими свойствами.

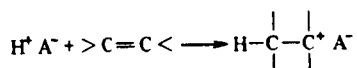
ГЛАВА 2

Ионная полимеризация

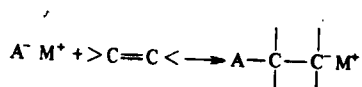
Процессы ионной полимеризации также протекают по механизму цепных реакций, и в этом у них много общего с полимеризацией по свободнорадикальному механизму. Растущая цепь, рост которой завершается образованием макромолекулы полимера, имеет природу иона углерода — положительного (*карбокатион*) или отрицательного (*карбанион*). Такие ионы образуются под влиянием *катализаторов ионной полимеризации*, которые, реагируя с молекулой мономера, переводят ее в состояние иона с последующим развитием цепного процесса как в кинетическом, так и в материальном его аспектах. Как правило, катализатор восстанавливает свою исходную структуру, т. е. имеет место чисто каталитический процесс синтеза полимера.

2.1. Общая характеристика и отличия от радикальной полимеризации

В зависимости от знака заряда растущей цепи различают два типа ионной полимеризации. *Катионная полимеризация* протекает под действием протондонорных катализаторов по общей схеме:



Анионная полимеризация осуществляется под влиянием различных катализаторов, в частности соединений основной природы, комплексов металлов и др., обеспечивающих образование карбаниона из молекулы мономера и дальнейший его рост по общей схеме:



К ионному типу полимеризации относят также реакции роста цепи, происходящие путем координации мономера на поверхности катализатора. Твердая поверхность катализатора в этом случае играет особую роль матрицы, которая постоянно репродуцирует полимерную цепь с определенным пространственным упорядоченным расположением составляющих ее звеньев. Реакционная система в случае ионной полимеризации часто является гетерогенной (неорга-

нический или органометаллический твердый катализатор и жидкий органический мономер). Полимеризация под влиянием ионных катализаторов обычно происходит с большими, чем при радикальной, скоростями и приводит к получению полимера большей молекулярной массы.

Таким образом, несмотря на наличие некоторых общих черт у радикальной и ионной полимеризации как цепных реакций синтеза полимеров, где кинетическая цепь реакций активных растущих частиц с молекулами мономера воплощается в материальную цепь макромолекул, между ними имеются существенные различия. Прежде всего в ионной полимеризации в качестве растущей частицы действуют заряженные ионы, а в свободнорадикальной полимеризации — свободные радикалы с неспаренным электроном на атоме углерода. Ионы более активны и реакционноспособны. В связи с этим требуются более тщательно контролируемые условия их образования и существования. Иницирующие системы в ионной полимеризации в основном являются каталитическими, т. е. восстанавливают свою исходную структуру, а не расходуются необратимо, как в случае радикальных инициаторов. Во многих случаях катализаторы ионной полимеризации осуществляют не только химическое инициирование полимеризации, но и координируют молекулы мономера около растущих частиц. Это позволяет получать строго регулярное пространственное (стереическое) расположение звеньев мономера в цепи полимера (стереорегулярные полимеры).

Суммарная энергия активации ионной полимеризации меньше, чем при радикальной полимеризации. Поэтому ионная полимеризация проводится при низких температурах, часто отрицательных. Скорость реакции при этом очень высока.

Ионная полимеризация, как правило, проводится в среде растворителя, закономерности полимеризации сильно зависят от его полярности. Растворитель оказывает сольватирующее действие на ионы и является поэтому весьма специфическим для каждой из конкретных систем мономер — катализатор.

Для ионной полимеризации характерно существование устойчивых ионных пар (растущий карбокатион или карбанион и соответственно противоион или противокатион катализатора). Стабильность и структура таких ионных пар зависит от сольватирующей способности растворителя. При сильной сольватации ионы могут быть изолированы друг от друга.

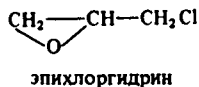
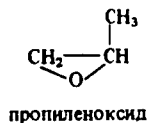
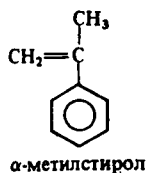
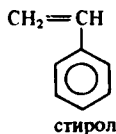
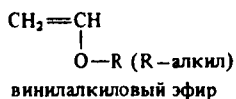
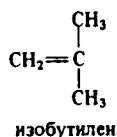
Высокая координирующая способность ионов обуславливает высокую степень химической регулярности макромолекул (присоединение мономерных звеньев исключительно по типу «голова к хвосту»), что, в ряде случаев, сопровождается и стереорегулярностью, т. е. правильно чередующейся пространственной упорядоченностью звеньев в цепи макромолекул (расположение заместителя относительно основной цепи или расположение звеньев мономеров в строго регулярной пространственной их форме).

Ионная полимеризация характеризуется также полным отсутствием или очень малыми разветвлениями основной цепи полимера, а также более высоким значением средней молекулярной массы и узким молекулярно-массовым распределением полимеров по сравнению с радикальной. Этому способствует невозможность обрыва цепи путем соударения двух растущих частиц, имеющих одинаковый по знаку заряд. Обрыв цепи в ионной полимеризации происходит либо в результате реакции растущей цепи с низкомолекулярными добавками и примесями, либо путем передачи реакционной цепи на мономер или растворитель.

Таким образом ионная полимеризация обеспечивает получение полимеров с более регулярной и стабильной структурой, а следовательно, и с лучшим комплексом свойств, но технологическое оформление процессов ионной полимеризации по сравнению со свободнорадикальной значительно сложнее. Поэтому большую часть промышленных многотоннажных полимеров до настоящего времени получают способами свободнорадикальной полимеризации.

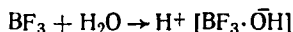
2.2. Катионная полимеризация

Катализаторами катионной полимеризации являются вещества — доноры протона — сильные протонные кислоты (H_2SO_4) или апротонные кислоты (кислоты Льюиса) — AlCl_3 , BF_3 , SnCl_4 , TiCl_4 . Последние образуют протонные кислоты в присутствии сокатализаторов (H_2O , HCl) и таким образом становятся также донорами протона. Электроноакцепторные свойства катализаторов катионной полимеризации реализуются при взаимодействии с мономерами, имеющими электронодонорные заместители:

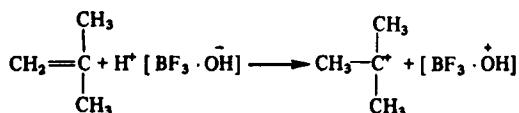


Энергия активации катионной полимеризации обычно не превышает 65 кДж/моль, и поэтому скорость ее очень высока, а температурный коэффициент отрицателен (т. е. с понижением температуры скорость реакции возрастает). Например, полимеризация изобутилена под действием BF_3 проходит за несколько секунд при -100°C , причем образуется полимер очень большой молекулярной массы. Обычно принятый механизм катионной полимеризации

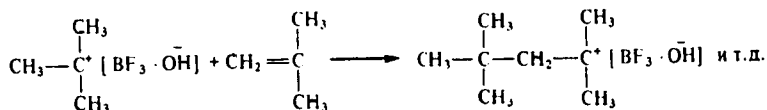
включает образование комплексного соединения катализатора и со-катализатора, обладающего свойствами сильной кислоты:



На стадии иницирования протон присоединяется к молекуле мономера, и образуется ионная пара:

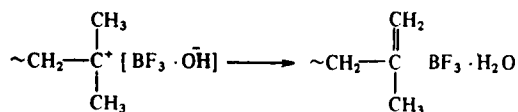


Этот ион затем реагирует со следующей молекулой мономера:

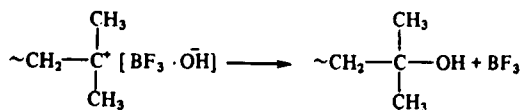


Таким образом, на конце растущей цепи всегда находится карбкатион с противоанионом. Благодаря поляризации молекулы мономера обеспечивается регулярное присоединение звеньев по типу «голова к хвосту», так как другой тип присоединения здесь просто невозможен. Поэтому цепь полимера имеет химически регулярную структуру. Невысокая диэлектрическая постоянная среды (хлорированные углеводороды) способствует сохранению ионной пары в процессе роста цепи.

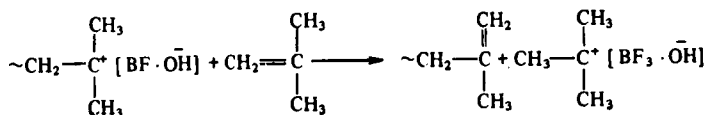
Обрыв цепи путем рекомбинации одноименно заряженных ионов невозможен. Он осуществляется вследствие перестройки ионной пары при уменьшении кинетической подвижности макроиона вследствие увеличения его размеров. При этом образуется нейтральная молекула полимера с двойной связью на конце и регенерируется исходный комплекс катализатор—сокатализатор:



Возможно также соединение сокатализатора с растущей цепью с образованием ковалентной связи и регенерацией катализатора:



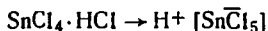
Катализатор может многократно инициировать рост цепи полимера, поэтому даже малые его количества эффективны для проведения процесса полимеризации. Обрыв реакционной цепи может происходить в результате передачи ее на мономер:



Такой механизм полимеризации был подтвержден в экспериментах с катализатором, содержащим тяжелую воду в комплексе $\text{BF}_3 \cdot \text{D}_2\text{O}$. Исходный катализатор с дейтерированной водой по мере протекания реакции катионной полимеризации превращался в комплекс $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а полимер содержал дейтерий на концах молекулярных цепей.

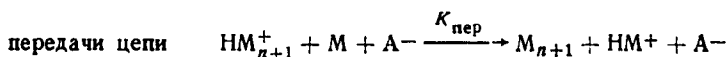
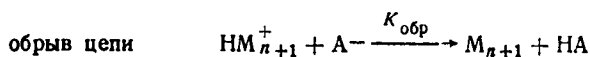
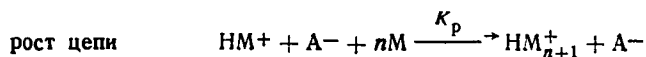
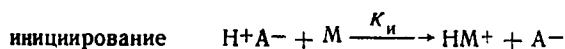
Реакция передачи цепи на мономер не влияет на скорость полимеризации, но способствует регулированию длины полимерной макромолекулы, т. е. получению полимера с узким молекулярно-массовым распределением:

Аналогично протекает, например, полимеризация стирола или α -метилстирола в присутствии каталитического комплекса:



Энергия активации реакции обрыва цепи при катионной полимеризации больше, чем при свободнорадикальной, так как для ее осуществления при катионной полимеризации требуется разрыв σ -связи в растущей полимерной цепи (см. схемы реакций). Энергия же активации реакции роста цепи, определяющей весь процесс полимеризации, при катионной полимеризации меньше, чем при свободнорадикальной, так как рост цепи связан с атакой двойной связи мономера положительно заряженным ионом карбония. По этой причине повышение температуры реакции катионной полимеризации ведет к снижению ее скорости, а также средней молекулярной массы полимера.

Кинетический анализ катионной полимеризации приводит к следующим выводам. Общая скорость полимеризации складывается из четырех составляющих — скоростей стадий инициирования ($v_{\text{и}}$), роста цепи ($v_{\text{р}}$), обрыва цепи ($v_{\text{обр}}$) и передачи цепи ($v_{\text{пер}}$). Последняя имеет существенное значение в механизме катионной полимеризации и часто превышает скорость обрыва цепи по другим механизмам. Если обозначить катализатор — кислоту H^+A^- , а мономер М, то отдельные стадии полимеризации можно представить следующим образом:



Тогда скорости отдельных стадий можно записать в виде:

$$v_i = K_i [HA] [M], \quad v_{обр} = K_{обр} [HM_n^+],$$

$$v_p = K_p [HM_n^+] [M], \quad v_{пер} = K_{пер} [HM_n^+] [M].$$

Как и в свободнорадикальной полимеризации, стационарный период катионной полимеризации характеризуется равенством скоростей стадий инициирования и обрыва цепи $v_i = v_{обр}$:

$$K_i = [HA] [M] = K_{обр} [HM_n^+], \quad [HM_n^+] = \frac{K_i}{K_{обр}} [HA] [M],$$

$$v_p = K_p \frac{K_i}{K_{обр}} [HA] [M]^2.$$

Таким образом, по катализатору реакция роста цепи имеет первый порядок.

Скорость реакции передачи цепи сильно влияет на молекулярную массу полимера, поэтому, оценивая степень полимеризации по катионному механизму, ее необходимо учитывать:

$$n = \frac{v_p}{v_{обр} + v_{пер}} = \frac{K_p [HM_n^+] [M]}{K_{обр} [HM_n^+] + K_{пер} [HM_n^+] [M]}$$

или

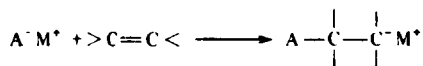
$$\frac{1}{n} = \frac{K_{пер}}{K_p} + \frac{K_{обр}}{K_p [M]}.$$

Отсюда может быть оценен относительный вклад стадий обрыва передачи в реакции катионной полимеризации. Для этого необходимо построить графическую зависимость $1/n$ от $1/[M]$, т. е. обратных величин степени полимеризации и концентрации мономера. Если скорость реакции передачи цепи существенно больше скорости реакции обрыва цепи ($K_{пер} \gg K_{обр}$), то молекулярная масса практически не зависит от концентрации мономера. Если же скорость реакции обрыва цепи существенно больше скорости реакции передачи цепи ($K_{обр} \gg K_{пер}$), то молекулярная масса полимера пропорциональна концентрации мономера, что легко определяется графически. Последний случай, т. е. $n \sim [M]$, характерен для катионной полимеризации стирола с хлоридом олова в среде дихлорэтана или

винилалкиловых эфиров в *m*-крезоле. Независимость *n* от [M] наблюдается при полимеризации изобутилена с хлоридом титана в среде *n*-гексана.

2.3. Анионная полимеризация

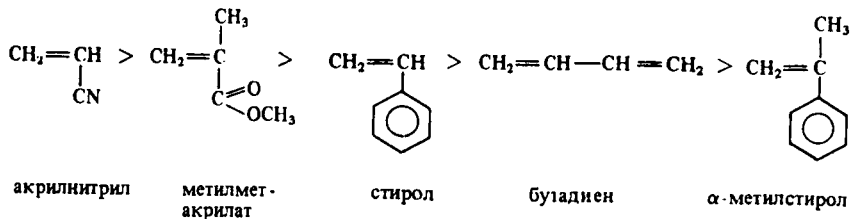
Механизм действия основных каталитических систем. Общая схема инициирования полимеризации через образование карбаниона может быть выражена следующим образом:



Отрицательно заряженный ион катализатора атакует двойную связь молекулы мономера и присоединяется к одному из ее концов, а второй приобретает отрицательный заряд, становится активным центром присоединения для следующей молекулы мономера. Положительно заряженный ион катализатора становится противокатионом и способствует сохранению ионной пары в реакции роста цепи и ориентации каждой последующей молекулы мономера, если она имеет диполь, или наведению диполя в ней, если он отсутствует в исходном состоянии (симметричная молекула мономера относительно двойной связи).

В соответствии с изложенным, катализаторами анионной полимеризации являются вещества основного характера, металлоорганические соединения и металлы, легко превращающиеся в положительно заряженные ионы. Типичные примеры катализаторов анионной полимеризации — амид натрия ($NaNH_2$), щелочные металлы (Li, Na, K, Rb, Cs) и их алкилы, комплексы щелочных металлов с ароматическими углеводородами (нафтил-Na, нафтил-K).

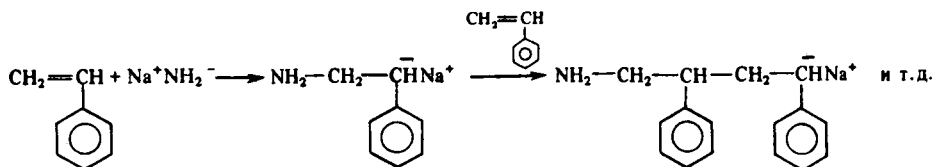
Мономеры, легко вступающие в реакции анионной полимеризации, содержат, как правило, электроноакцепторные заместители и обладают способностью образовывать сравнительно устойчивые анионы при разрыве двойной связи, причем отрицательный заряд иона сосредоточен у атома углерода с электроотрицательным заместителем. По активности в реакциях анионной полимеризации известные уже ранее мономеры располагаются в ряд несколько иной по сравнению с рядом их активности в реакциях свободнорадикальной полимеризации:



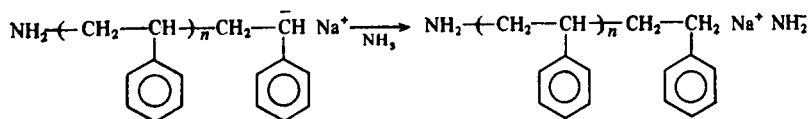
Наиболее активные представители этого ряда легче образуют сравнительно стабильные анионы при реакции с указанными выше катализаторами.

Рассмотрим наиболее широко применяемые на практике каталитические системы анионной полимеризации.

Катализатор — амид щелочного металла. Полимеризацию с этим катализатором (амид натрия, калия) проводят в среде жидкого аммиака, выполняющего роль растворителя и передатчика реакционной цепи. Схема реакций на примере стирола:



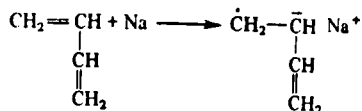
Обрыв цепи происходит путем ее передачи на растворитель:



Регенерированный таким образом катализатор NaNH_2 начинает новую реакцию, и реакция полимеризации продолжается до исчерпания мономера.

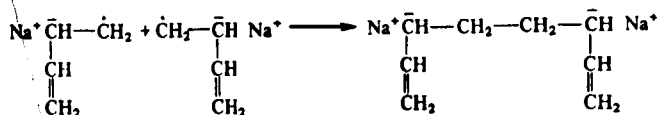
Как видно, в этом случае обеспечивается характерное для ионной полимеризации строго регулярное присоединение молекул мономера по типу «голова к хвосту», так как поляризованная молекула стирола ориентируется перед присоединением к растущей цепи в поле действия ионной пары карбанион — Na^+ . Пространственное расположение фенильных радикалов в цепи не является упорядоченным.

Катализатор — щелочной металл. Полимеризация проводится в массе жидкого или газообразного мономера. Реакция начинается с образования ион-радикала мономера с последующим соединением двух таких частиц и образованием бианиона как центра полимеризации:

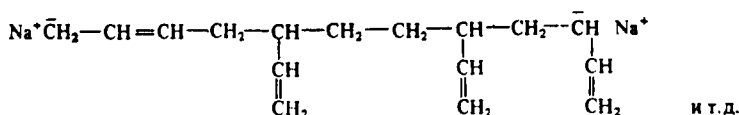


Бутадиен (дивинил) взаимодействует с металлическим натрием одной своей двойной связью, так как указанная выше структура легче образуется из поляризованной несимметричной молекулы мономе-

ра. Далее происходит соединение двух таких фрагментов друг с другом по свободнорадикальным их концам:



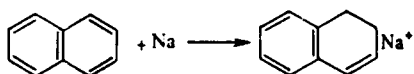
Следующие молекулы мономера присоединяются по обоим концам бианиона, пока не завершится образование макромолекулы, причем в процессе роста цепи молекулы бутадиена могут присоединяться и в положение 1,4 за счет их поляризации в поле действия ионных пар:



Расположение звеньев структуры 1,2 и 1,4 по цепи беспорядочно, и обычно в среднем такой полимер содержит до 70% звеньев структуры 1,2.

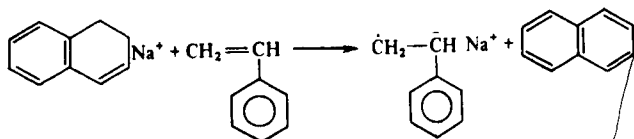
Такая полимеризационная система была впервые в мире реализована в промышленном масштабе в Советском Союзе в 1932 г., и наша страна уже со второй пятилетки была обеспечена собственным синтетическим каучуком и освобождена от импорта натурального каучука из капиталистических стран. Получение промышленного синтетического Na-бутадиенового каучука неразрывно связано с деятельностью выдающегося советского ученого акад. С. В. Лебедева, имя которого носит Всесоюзный институт синтетического каучука в Ленинграде.

Лучшего регулирования молекулярной массы полимера удается достичь при использовании каталитического комплекса щелочной металл — нафталин в среде полярного растворителя (тетрагидрофуран). Этот вид инициирования анионной полимеризации получил название *полимеризации с переносом электрона*. Схема процесса:



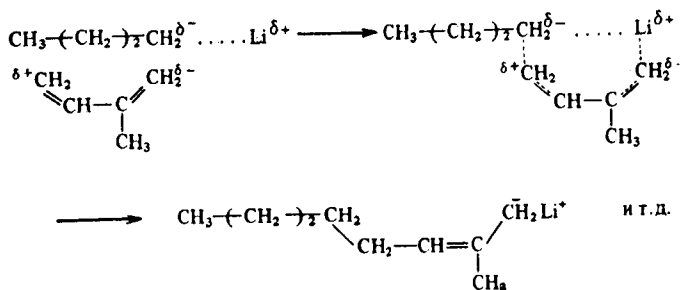
Комплекс передает свой электрон мономеру, а нафталин регенерируется в исходную молекулу и в присутствии металлического натрия вновь образуется комплекс и повторяется акт инициирования.

Рост цепи происходит по только что рассмотренному механизму полимеризации со щелочными металлами:



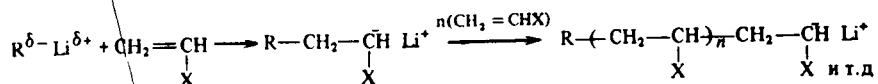
Такие каталитические системы при отсутствии примесей способны обеспечить рост цепи без обрыва до полного исчерпания мономера, когда образуются так называемые «живые» полимеры, макромолекулы которых представляют собой отрицательно заряженные ионы. При добавлении новой порции того же или другого мономера вновь происходит реакция роста цепи. В последнем случае образуются так называемые блок-сополимеры, получившие широкое распространение в практике благодаря возможности сочетания разных свойств в одном таком сополимере (подробнее см. ниже).

Катализатор — алкил щелочного металла. Каталитические системы этого типа в ряде случаев существенно отличаются от рассмотренных выше, так как обладают способностью координировать (располагать) молекулу мономера в определенном пространственном положении, которое сохраняется в структуре формирующейся макромолекулы. Это проявляется особенно наглядно при полимеризации изопрена с алкил (*n*-бутил)-литием:

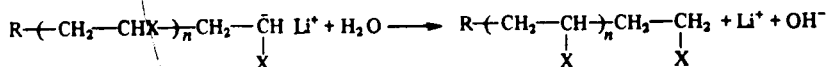


Как видно из схемы реакции, в процессе роста цепи молекула изопрена внедряется между алкильным остатком, имеющим отрицательный заряд, и положительно заряженным ионом лития. При этом в образующемся шестичленном комплексе изопрена с бутил-литием молекула изопрена принимает *цис*-конфигурацию (по расположению метиленовых групп относительно плоскости двойной связи), которая и сохраняется при последующих актах роста цепи. Получающийся полиизопрен с высоким содержанием *цис*-1,4-звеньев является синтетическим аналогом натурального каучука и обладает высокоэластическими свойствами.

При полимеризации этиленовых производных с этими катализаторами протекает следующий цикл реакций:



Реакцию проводят обычно в среде эфиров или неполярных углеводородов. Обрыв цепи происходит за счет примесей, например воды:



Полимеризация с металлоорганическими катализаторами протекает в поле двух центров катализатора — щелочной металл и алкил, и поэтому называется полимеризацией по двухцентровому механизму (в отличие, например, от полимеризации с амидом натрия). Координация мономера в поле двух центров позволяет выделить этот вид полимеризации среди других, протекающих по чисто анионному механизму, и поэтому она получила название анионно-координационной полимеризации.

Влияние природы катализаторов и растворителей на структуру образующихся полимеров. Как видно из изложенного выше, в состав почти всех каталитических систем анионной полимеризации входят ионы щелочных металлов или сами эти металлы, переходящие в ионы в результате реакции иницирования полимеризации. Известно, что анионную полимеризацию, как правило, проводят в среде растворителей. В зависимости от природы растворителя (главным образом от его полярности) катализатор или каталитический комплекс сольватируются растворителем. В результате ионные пары имеют различную степень разделения, соответственно по-разному координируют мономер в своем поле и катализируют процесс полимеризации. На примере алкил-литиевого катализатора можно выделить по крайней мере четыре формы существования этого катализатора:

- $\delta-\delta+$
- $R-Li$ — поляризованная молекула катализатора
- $R-Li^+$ — контактная ионная пара
- $R \cdots Li^+$ — ионная пара, разделенная молекулами растворителя
- R^+Li^+ — свободная ионная пара

Делокализация зарядов облегчает образование свободных ионных пар.

Чем полярнее растворитель, тем выше его сольватирующая способность и больше разделение ионных пар. Поэтому координация мономера у такой ионной пары значительно меньше, чем в среде неполярных растворителей с меньшей сольватирующей способно-

стью. В этом случае образуются контактные ионные пары или остается поляризованная молекула катализатора и координация мономера проявляется в большей степени.

Что касается природы иона щелочного металла катализатора, то существенное значение имеет его радиус. Так, для данного растворителя сольватирующая способность максимальна у лития вследствие его малого ионного радиуса и уменьшается в ряду щелочных металлов в соответствии с их положением в Периодической системе элементов Д. И. Менделеева: $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$.

Таблица 2.1. Влияние типа катализатора и растворителя на структуру полиизопрена при анионной полимеризации (по Мортону [13])

Катализатор	Растворитель	Микроструктура цепи (мол. доли, %)			
		1,2-	3,4-	транс-1,4-	цис-1,4-
<i>n</i> -Бутил-Li	<i>n</i> -Гептан	0	7	—	93
Фенил-Na	<i>n</i> -Гептан	8	45	47	0
Бензил-K	<i>n</i> -Гептан	10	38	52	0
Rb	Без растворителя	8	39	47	5
Cs	То же	8	37	51	4
<i>n</i> -Бутил-Li	Тетрагидрофуран	16	54	30	0
Фенил-Na	»	13	49	38	0
Бензил-K	»	17	40	43	0

Полярность же связи металл — углерод в металл-алкилах находится в обратной зависимости, т. е. полярность связи $\text{Li}-\text{C}$ минимальна также вследствие наименьшего ионного радиуса Li^+ . Это способствует лучшей координации мономера у связи $\text{Li}-\text{C}$ в отличие от связей $\text{Na}-\text{C}$ и $\text{K}-\text{C}$, где механизм полимеризации близок к чисто анионному (сильная локализация зарядов у ионов натрия и калия и на атоме углерода алкильного радикала). Полярные растворители способствуют разделению ионных пар и снижают координирующую способность связи $\text{Li}-\text{C}$. В соответствии с изложенным, скорость полимеризации минимальна для литиевых производных катализаторов, но конверсия мономера при этом максимальна и приближается к 100%.

По всем указанным причинам наилучшей координирующей способностью обладают литий-алкилы в среде неполярных растворителей, что хорошо иллюстрируется данными табл. 2.1.

Как видно из табл. 2.1, лишь в одном случае — бутил-Li в неполярном *n*-гептане — наблюдается устойчивая координация мономера у катализатора с образованием высоко стереоспецифического полиизопрена (1,4-цис-структура). Во всех же остальных случаях, т. е. при высокой полярности связи $\text{Me}-\text{C}$ в неполярной среде или без растворителя, а также в системах с полярным растворителем

(тетрагидрофуран) в структуре макромолекул присутствует смесь всех возможных ее видов, что резко снижает качество получающихся полимеров.

Исследования механизма анионной полимеризации с применением современных приборов (например, ЯМР-спектроскопия) показали, что наличие более электроположительного иона металла и (или) сольватирующего катионы растворителя (например, эфиры) ведет к делокализации π -электронов в комплексе и частичной диссоциации катализатора на карбанионы и катионы металлов.

Кинетический анализ анионной полимеризации достаточно сложен, в частности, из-за отсутствия стадии обрыва цепи во многих системах или из-за обрыва цепи в результате наличия примесей. Обычно скорость роста цепи характеризуется первым порядком по концентрации мономера независимо от типа растворителя и противоиона.

Анионная полимеризация характеризуется большими возможностями регулирования структуры полимерных цепей и молекулярной массы и поэтому нашла широкое промышленное развитие, особенно при полимеризации диенов и их сополимеризации с виниловыми мономерами.

Итак, ионная полимеризация также является видом цепных процессов синтеза полимеров. Она может быть катионной и анионной, причем последняя более распространена. Стабильность карбаниона возрастает с увеличением электроотрицательности заместителя при двойной связи мономера. Для ионной полимеризации характерно наличие ионных пар каталитического комплекса, стабильность которых определяет ход реакции полимеризации. Существенно влияет на эти реакции среда, в которой они проводятся. Структура получаемого полимера, как правило, более регулярная, чем при свободнорадикальной полимеризации, причем в ряде случаев со строго упорядоченным расположением заместителей в пространстве. В связи с наличием одинаковых по знаку зарядов на концах растущих цепей часто происходит не обрыв реакционной цепи, а либо передача цепи на мономер, либо образование макроионов («живые» полимеры). Эти виды полимеризации открывают большие возможности для регулирования структуры, а следовательно, и свойств полимеров.

ГЛАВА 3

Ионно-координационная полимеризация

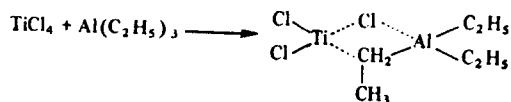
Ионно-координационная полимеризация характеризуется высоким координирующим действием каталитических систем, как правило, специфичных для каждой из них и соответствующего мономера. В качестве катализаторов используются комплексные соеди-

нения обычно трех видов: двух- и трехкомпонентные комплексы галогенидов переходных металлов с алкилпроизводными алюминия и других металлов (катализаторы Циглера — Натта); π -аллильные комплексы переходных металлов; оксиднохромовые катализаторы. Общей их особенностью является способность образовывать в углеводородных средах сравнительно стабильные комплексы с мономером, причем молекула мономера в комплексе поляризуется или занимает строго определенное положение, если она уже имеет диполь. После этого происходит гетеролитический разрыв π -связи мономерных молекул, подобно тому, как при координации мономеров у алкил-литиевых катализаторов.

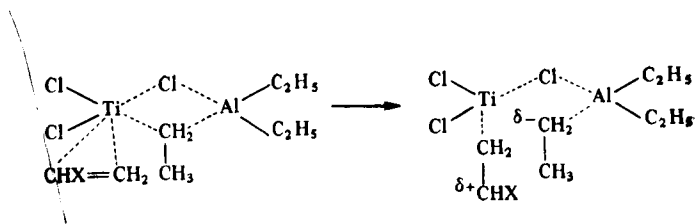
Для получения катализаторов ионно-координационной полимеризации используют такие переходные металлы, как титан, ванадий, хром, марганец, железо, кобальт, никель, цирконий, ниобий, молибден, палладий, индий, олово, вольфрам. Для образования комплексов в основном с галогенидами этих металлов используют алкилпроизводные алюминия, цинка, магния, лития, бериллия. На этих катализаторах удалось осуществить промышленный синтез полипропилена, тогда как другие каталитические системы оказались неэффективными. Такие катализаторы широко используются для получения других полимеров (например, полиэтилена) строго стереорегулярной структуры, особенно *цис*-1,4-полибутадиена и *цис*-1,4-полиизопрена — синтетических каучуков высокого качества, полноценно заменяющих натуральный каучук.

3.1. Механизм полимеризации на катализаторах Циглера—Натта

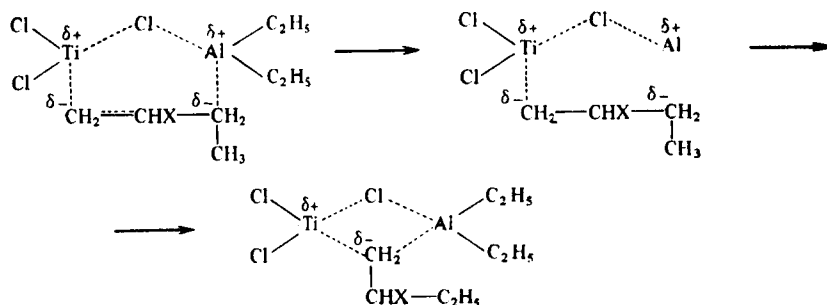
Широкое применение в качестве инициатора полимеризации в промышленном производстве полимеров получил каталитический комплекс трихлорида титана с триэтилалюминием, на примере которого мы и рассмотрим механизм реакций полимеризации виниловых и диеновых мономеров. В среде инертных углеводородов в качестве растворителей мономера и в отсутствие кислорода указанные соединения образуют четырехчленный комплекс следующего строения:



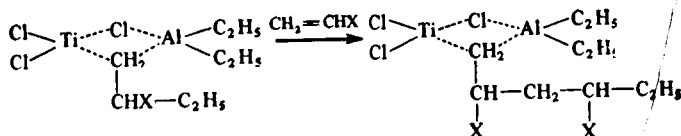
Молекула этилена или одного из его производных координируется у атома Ti с образованием π -комплекса и поляризацией этой молекулы:



После разделения зарядов одна из связей в комплексе разрушается и в структуру каталитического комплекса входит молекула мономера с образованием нового, шестичленного, цикла в комплексе катализатора с последующей его перестройкой снова в четырехчленный цикл:

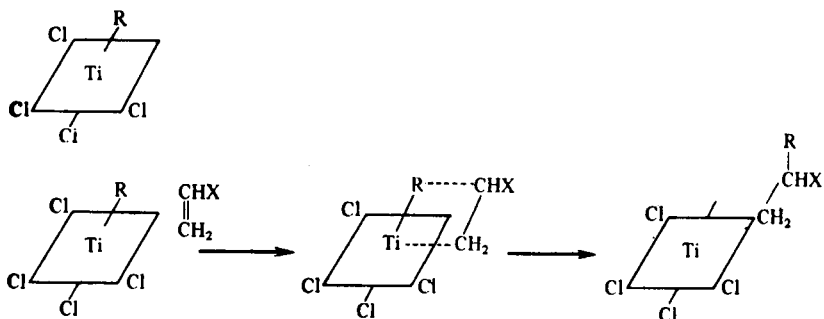


В ходе этих перестроек восстановленный вновь четырехчленный цикл в каталитическом комплексе содержит в своей структуре один из атомов углерода молекулы мономера, а исходная этильная группа выделяется из этого цикла вместе с другим атомом углерода молекулы винилового мономера. Таким образом, разрыв π -связи в молекуле мономера приводит к образованию σ -связи молекулы мономера с атомом углерода этильной группы и возникновению формально прежней, а по существу новой структуры исходного каталитического комплекса трихлорида титана и триэтилалюминия. В нем с атомами титана и алюминия соединен теперь атом углерода молекулы мономера. Эта перестройка и лежит в основе *стереоспецифического катализа* при ионно-координационной полимеризации. Следующая молекула мономера вступает в реакцию таким же образом, как и первая, и происходит постепенное вытеснение образующейся полимерной молекулы из структуры комплексного катализатора. При этом заместитель при атоме углерода в молекуле мономера сохраняет строго определенное пространственное расположение относительно плоскости основной цепи:



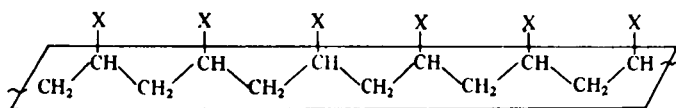
Помимо химической природы катализаторов Циглера — Натта существенную роль в формировании структуры полимеров играет и их физическая природа, так как многие (в том числе и описанный выше) катализаторы нерастворимы в органических средах и физическая структура их поверхности существенно влияет на формирование микроструктуры макромолекулярных цепей в процессе такой гетерогенной реакции стереоспецифического синтеза. Скорость полимеризации в описанном случае зависит только от концентрации TiCl_3 и не зависит от концентрации $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, что указывает на решающую роль атома титана в координировании молекулы мономера у каталитического комплекса.

Комплекс TiCl_4 с $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ растворим в углеводородных средах. По некоторым данным, комплекс представляет собой тетраэдрическую структуру с атомом титана в центре [13]:

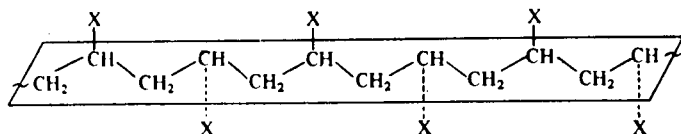


Координация молекулы мономера происходит у незаполненной координационной связи титана и далее идет перестройка в исходную структуру с присоединенной молекулой мономера. Этим также обеспечивается стереорегулярность формирующейся полимерной цепи.

Для монозамещенных мономеров винилового ряда возможны два вида стереорегулярных структур, которые образуются при ионно-координационной полимеризации. Они определяются положением заместителя (X) относительно плоскости основной цепи. Изотактическая структура образуется, когда все заместители X расположены строго по одну сторону от плоскости основной цепи макромолекулы:

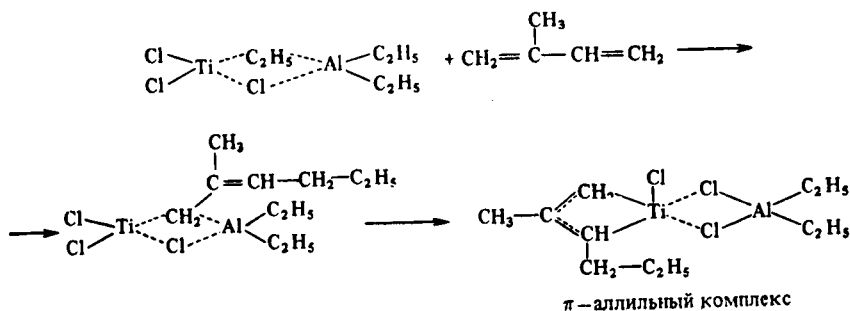


Синдиотактическая структура образуется при правильном чередовании положений заместителей X относительно плоскости основной цепи полимера:

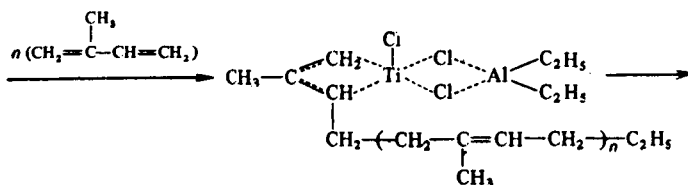


Полимеризация диеновых мономеров на катализаторах Циглера — Натта протекает несколько иначе и включает в качестве начальной стадии образование *π-аллильного комплекса* мономера с атомом переходного металла. Последний является активным центром каталитической системы, где и протекает рост цепи полимера. Он проходит по тому же принципу — вытеснение каждого предыдущего мономерного звена последующим при подходе следующей мономерной молекулы к каталитическому комплексу.

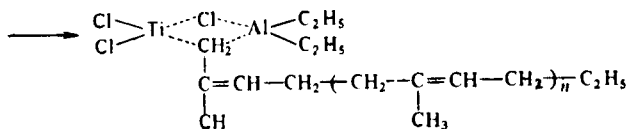
Внедрение атома С мономера в первичную структуру комплекса:



рост цепи:



восстановление исходной структуры комплекса:



Обрыв цепи происходит в результате отщепления растущей полимерной макромолекулы от каталитического комплекса, передачи цепи на мономер или при реакции с молекулой триалкилалюминия, не связанного с хлоридом титана. Катализатор вновь начинает реакции роста новых цепей и таким образом действует многократно. В реальных промышленных условиях происходит постепенное отравление катализатора вследствие побочных реакций, и его необходимо периодически заменять.

Т а б л и ц а 3.1. Типы структур полибутадиена и полиизопрена, получаемые на катализаторах Циглера — Натта

Каталитическая система	Молярное отношение компонен- тов	Содержание структурных звеньев, мол. доли, %		
		цис-1,4	транс-1,4	1,2-
в полибутадиене				
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{TiI}_4$	5	92	4	4
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{VCl}_4$	2	—	95—100	—
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{TiCl}_4$	1	49	49	2
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$	3	10	—	90
в полиизопрене				
		цис-1,4	транс-1,4	3,4-
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{TiCl}_4$	1	95	—	4
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{VCl}_3$	2	—	95—100	—
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ti}(\text{OR})_4$	5	—	—	95

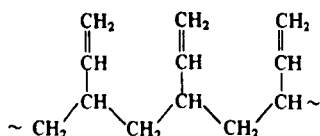
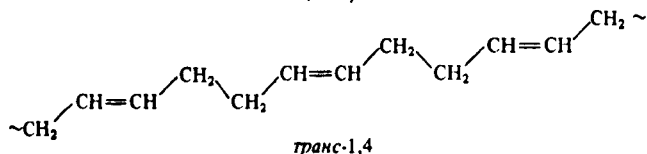
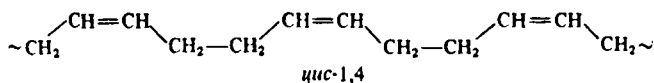
Кроме хлоридов переходных металлов в качестве активных составных частей катализаторов Циглера — Натта применяют бромиды, иодиды, а также алкокси-производные (тетрабутоксититан) и др.

Для диеновых мономеров рассматриваемые каталитические системы обеспечивают формирование пространственно регулярных полимеров различных структур. Наиболее важной в практическом отношении является структура 1,4-цис, обеспечивающая проявление высокоэластических свойств полибутадиена и полиизопрена в широком температурном интервале (от -110 и -72°C соответственно до температур текучести свыше 100°C).

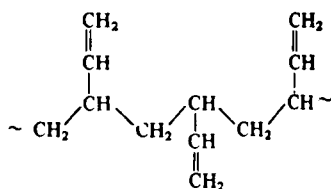
Примеры формирования различных структур у этих полимеров в зависимости от состава катализаторов Циглера — Натта приведены в табл. 3.1.

Структуры типа 1,2- и 3,4-полидиенов представляют собой изо- или синдиотактические структуры, получаемые при полимеризации виниловых мономеров на подобных каталитических системах. При соединении звеньев бутадиена или изопрена по этому типу полимеры можно рассматривать как полимеры винилового ряда, где заместителем при атоме углерода в молекуле мономера является та же винильная группа, что и основная, подвергающаяся полимеризации.

Схематично возможные стереорегулярные структуры полибутадиена могут быть представлены следующим образом:

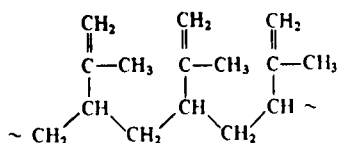


1,2-изотактическая

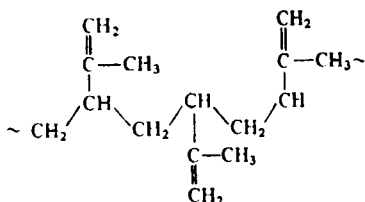


1,2-синдиотактическая

Аналогично выглядят структуры *цис*- и *транс*-1,4-полиизопрена, *изо*- и *синдиотактические* 1,2-структуры, но в связи с отсутствием симметрии в молекуле изопрена появляется еще 3,4-структура:



3,4-полиизопрен
изотактический



3,4-полиизопрен
синдиотактический

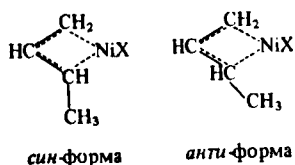
Изо- и синдиотактические полидиены по свойствам сходны с другими виниловыми стереорегулярными полимерами, и поэтому, поскольку они получаются из более дорогого и дефицитного сырья, практического интереса не представляют. *Транс*-1,4-полидиены подобны натуральному продукту *транс*-1,4-полиизопрену (гуттаперча) и применяются как заменители природной гуттаперчи.

Полидиены с преимущественным содержанием структуры *цис*-1,4 представляют широкий практический интерес и получают в промышленности как многотоннажные каучуки массового применения.

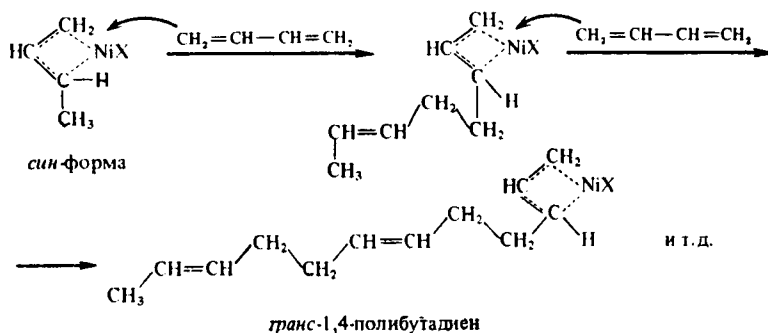
3.2. Механизм полимеризации на π -аллильных комплексах и оксиднохромовых катализаторах

В разделе 3.1 указывалось, что начальной стадией катализа на катализаторах Циглера — Натта является образование π -аллильного комплекса мономера с атомом переходного металла. Такие комплексы могут быть получены непосредственно в качестве активных катализаторов, если воспользоваться высокой реакционной способностью аллильных производных по отношению к некоторым соединениям переходных металлов (никель, хром, кобальт, железо, титан, ванадий, молибден, вольфрам, ниобий и др.).

Рассмотрим пример каталитической полимеризации диенов на π -кротильных комплексах галогенидов никеля. Такие комплексы существуют в виде димеров и мономеров, причем последние обладают каталитической активностью:

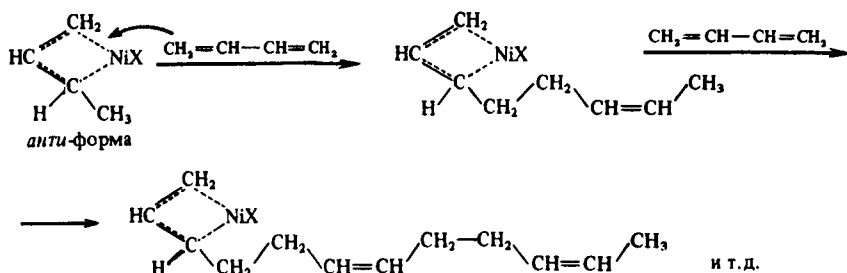


Этот комплекс существует в двух пространственно-изомерных конфигурациях — *син*- и *анти*-формы — в зависимости от положения группы CH_3 относительно плоскости четырехчленного цикла комплекса. Стереоиomerия полимеризующихся мономеров определяется пространственной конфигурацией π -комплекса: *син*-форма формирует *транс*-1,4-полидиены, *анти*-форма — *цис*-1,4-полидиены:

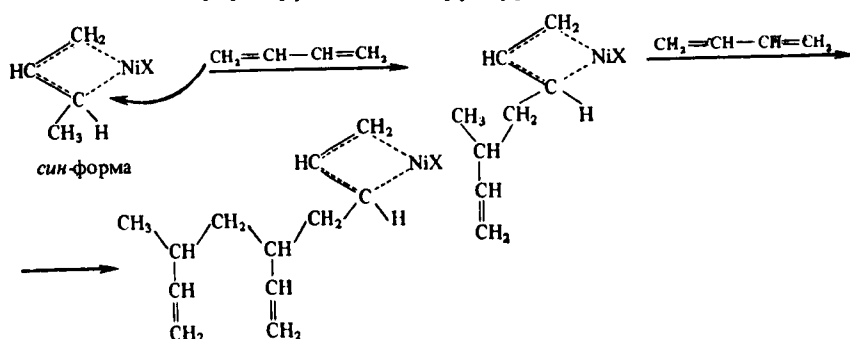


Молекула мономера (бутадиена, например) внедряется в структуру исходного комплекса по связи металл — углерод группы CH_2 , вытесняет кротильный радикал и сама становится структурной единицей π -комплекса. Каждый акт вытеснения мономерного звена

при такой полимеризации приводит к формированию структуры цепи *транс*-1,4-конфигурации. Если исходная структура комплекса имеет *анти*-форму и внедрение мономера происходит также по связи $\text{Me}-\text{CH}_2$, то формируется структура полидиена *цис*-1,4:



Если внедрение молекулы мономера происходит по связи $\text{Me}-\text{CHCH}_3$, то формируется 1,2-структура:



Формирование различных структур полидиенов определяется природой атома металла и его лиганда. От электроотрицательных свойств последних зависит величина положительного заряда на атоме металла. Так, если лиганды (X) представляют собой кислотные группы, т. е. сильно электроотрицательны, то металл в комплексе имеет больший положительный заряд, и это способствует образованию *анти*-формы π -комплекса и, соответственно, *цис*-1,4-структуры полидиена. Если лиганды — галогениды (хлор, бром, иод), то их электроотрицательность меньше и, следовательно, меньше значение положительного заряда на атоме металла. В этом случае образуется *син*-форма π -комплекса и формируется *транс*-1,4-структура полидиена. Восстановленная форма металла приводит к формированию 1,2-структур полидиенов.

Обрыв цепи в реакции полимеризации на π -аллильных комплексах осуществляется в основном путем передачи атома водорода от мономера на растущую цепь с восстановлением комплекса катализатора с этой молекулой мономера.

Особую разновидность стереоспецифической полимеризации представляют собой катализаторы — оксиды металлов, нанесенные на поверхность инертных веществ (силикагель, оксид алюминия и др). Наиболее часто используются в качестве катализаторов оксиды хрома. При полимеризации α -олефинов формируются стереорегулярные структуры. Диены образуют обычно *транс*-1,4-полимеры. Основой каталитического действия этих катализаторов является способность хрома менять свое валентное состояние. При этом считается, что начальный акт полимеризации осуществляется соединениями хрома (VI), а за рост макромолекул ответственны соединения хрома (II) и хрома (III). Скорость полимеризации этилена, например, растет, если восстановление хрома идет быстрее и глубже. После образования промежуточного соединения мономера с хромом (VI) и его восстановления до низших валентных состояний и десорбции продуктов взаимодействия образуется центр роста цепи за счет координационной ненасыщенности хрома [6].

3.3. Стереои́зомерия виниловых и диеновых полимеров и ее причины

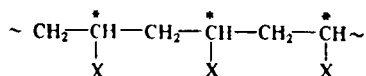
Ионно-координационная полимеризация позволяет получать полимеры винилового и диенового рядов не только с регулярным химическим чередованием звеньев мономеров в цепи («голова к хвосту»), но и с регулярным расположением в пространстве заместителей при атоме углерода. Это ведет к резкому улучшению физико-механических свойств стереорегулярных полимеров, а также, в ряде случаев, к их химической стабильности.

Если в молекуле полимера регулярно чередуются звенья мономера, но отсутствует правильное пространственное расположение заместителей вдоль углеродной цепи, такие полимеры называют *атактическими*. При правильном чередовании в пространстве заместителей при атомах углерода в насыщенной основной цепи или правильном расположении метиленовых групп относительно плоскости двойной связи в цепи полимеры называют стереорегулярными.

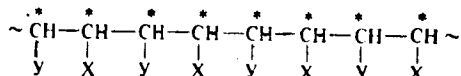
Причины, вызывающие *цис*- и *транс*-изомерию диеновых полимеров, в которых звенья мономера соединены в 1,4-положении, заключаются в том, что двойная связь в полимерной цепи имеет форму плоскости, относительно которой положение присоединенных к ней групп — CH_2 — жестко фиксировано в той же полимерной цепи при синтезе и не может быть изменено без химического разрушения двойной связи. Это и определяет различие физических свойств стереоизомеров. Существование изомерии при двойной связи у органических низкомолекулярных соединений широко известно в органической химии (малеиновая и фумаровая кислоты и др.).

Стереои́зомерия в ряду замещенных виниловых полимеров имеет более сложную природу. После полимеризации монозамещенных

виниловых мономеров в углеводородной цепи полимера появляется асимметричный углеродный атом в каждом мономерном звене:



Если же мономер содержит два заместителя при разных атомах углерода, то после полимеризации в цепи появляются два асимметричных атома углерода в каждом мономерном звене:

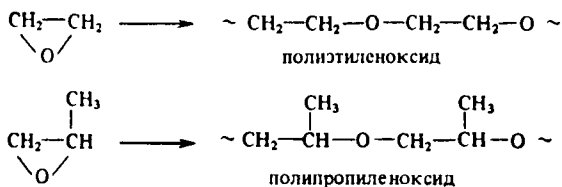


Наличие асимметричных атомов углерода ведет к возникновению другой формы стереоизомерии, связанной с существованием d- и l-изомеров в соответствии с пространственным расположением четырех разных заместителей при одном атоме углерода в молекуле органического соединения. Эти четыре разных заместителя у каждого атома углерода в цепи — водород, группа X (или Y), два разных по длине участка цепи макромолекулы влево и вправо от выбранного атома углерода. Однако в обычных углеводородных полимерах эта изомерия не доходит до способности вращать плоскость поляризации, как это имеет место у индивидуальных d- и l-изомеров простых органических соединений (например, молочные кислоты и др.). Существование же изо- и синдиотактических структур у односторонних этиленовых углеводородов или дитактических у двусторонних приводит к существенным различиям их физических и механических свойств. Еще более ярко эти различия выражены у *цис*- и *транс*-1,4-полидиенов (подробнее см. ч. II).

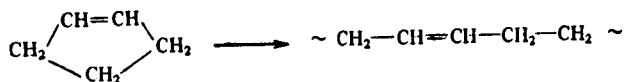
3.4. Полимеризация с раскрытием циклов

Одним из перспективных направлений использования ионной и ионно-координационной полимеризации является полимеризация циклических мономеров за счет разрыва σ -связи в цикле и образования полимера линейной природы.

Циклические мономеры могут полимеризоваться по ионному механизму (например, оксид этилена, триоксан, ϵ -капролактam с металлическим натрием, оксид пропилена). При разрыве кольца происходит восстановление тех же типов связей за счет соединения двух, трех и т. д. разорванных колец в цепь:



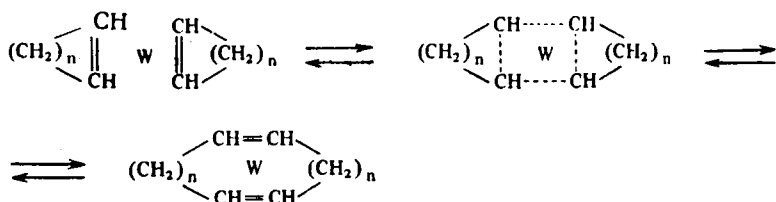
В такие реакции легко вступают некоторые циклоолефины, например циклопентен:



Получающийся полипентенамер содержит в каждом мономерном звене одну двойную связь, разделенную тремя метиленовыми группами в случае регулярного соединения звеньев по типу «голова к хвосту». Различия в свойствах между *цис*- и *транс*-изомерами у этого полимера не столь существенны, как у изомеров полибутадиена или полиизопрена. В частности, *транс*-1,5-полипентенамер является хорошим эластомером.

Применяемые для синтеза катализаторы Циглера — Натта определяют структуру получающегося полимера: с производными молибдена формируется *цис*-структура; титана, вольфрама — *транс*-[6].

Интересным видом реакции полимеризации циклических соединений является так называемая реакция метатезиса, протекающая следующим образом:



Под влиянием вольфрамового катализатора из двух молекул циклоолефина образуется через переходное состояние одна молекула циклодиена, которая может затем полимеризоваться за счет разрыва σ -связей. В каждом мономерном звене такого полимера содержится две двойные связи.

В заключение отметим, что ионно-координационная полимеризация лучше, чем рассмотренные выше виды полимеризации, обеспечивает возможность получения полимеров заданной регулярной структуры и молекулярно-массового распределения. Это определяется координирующим действием комплексных каталитических систем в элементарном акте синтеза: каждая молекула мономера внедряется в структуру каталитического комплекса, а растущая цепь удаляется от него. Наиболее распространенными каталитическими системами в этом виде цепной полимеризации являются комплексы галогенидов металлов переменной валентности с алкилпроизводными алюминия, π -аллильные комплексы металлов переменной валентности, оксидно-хромовые катализаторы. Они обеспечивают регулярное построение каждой макромолекулы полимера, а часто и формирование кристаллических структур из нескольких макромолекул. У полимеров α -замещенных этиленовых углеводородов образуются изо- и синдиотактические структуры, у полимеров диенов — *цис*- и *транс*-изомеры. Особым видом ионной и ионно-координационной полимеризации является полимеризация циклических мономеров, проходящая за счет разрыва σ -связи в цикле мономера с образованием линейных макромолекул.

ГЛАВА 4

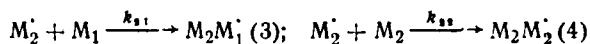
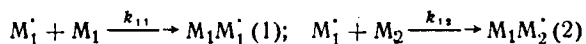
Сополимеризация

При полимеризации смеси двух мономеров в структуре каждой макромолекулы содержатся звенья одного и другого мономера. Такой полимер называют *сополимером*, а процесс его синтеза — *сополимеризацией*. Закономерности сополимеризации значительно сложнее, чем гомополимеризации, так как практически нельзя найти два мономера, которые обладали бы одинаковой реакционной способностью по отношению к инициаторам или катализаторам полимеризации. Так, например, при фракционировании сополимера винилхлорида с винилацетатом, полученного из эквимольной смеси мономеров, было обнаружено, что ни одна из фракций не содержала сополимер такого же состава, а большинство было обогащено винилхлоридом. Малениновый ангидрид один почти не полимеризуется, но легко сополимеризуется со стиролом и винилхлоридом.

4.1. Теория сополимеризации

В настоящее время теоретические представления о сополимеризации развиты достаточно глубоко и распространены на случаи полимеризации трех и более мономеров, хотя последняя трудно реализуется в практике.

Если обозначить мономеры, участвующие в сополимеризации, M_1 и M_2 , то уже для первой стадии сополимеризации можно представить следующие четыре типа соединения звеньев:



На этом основан вывод кинетических закономерностей реакции свободнорадикальной сополимеризаций двух мономеров.

Во всех цепных реакциях синтеза сополимеров из смеси двух мономеров, независимо от механизма реакции (свободнорадикальный, ионный, ионно-координационный), растущая цепь сополимера реагирует с одним из мономеров, поэтому в системе всегда присутствуют два типа растущих цепей (как это показано в приведенных выше схемах реакций для случая радикальной сополимеризации). Следовательно, система характеризуется четырьмя константами роста цепи: k_{11} ; k_{12} ; k_{21} и k_{22} .

Скорости расхода мономеров в соответствии с этой схемой выражаются уравнением

$$\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11} [M_1^{\cdot}] [M_1] + k_{21} [M_2^{\cdot}] [M_1],$$

если мономер M_1 расходуется в реакциях с радикалами своего ($M_1^\cdot$) и «чужого» ($M_2^\cdot$) мономеров, или

$$\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12} [M_1^\cdot] [M_2] + k_{22} [M_2^\cdot] [M_2],$$

если мономер M_2 тоже расходуется в реакциях с радикалами своего ($M_2^\cdot$) и «чужого» ($M_1^\cdot$) мономеров.

Относительную скорость расхода мономера M_1 по мономеру M_2 получают делением первого уравнения на второе:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11} [M_1^\cdot] [M_1] + k_{21} [M_2^\cdot] [M_1]}{k_{12} [M_1^\cdot] [M_2] + k_{22} [M_2^\cdot] [M_2]}.$$

Наиболее важными с точки зрения формирования именно сополимера, а не гомополимеров из M_1 и M_2 являются скорости реакций (2) и (3) с константами k_{12} и k_{21} . Если эти скорости равны, то такое состояние в сополимеризующейся системе называется *стационарным* (ср. понятие стационарного состояния в свободнорадикальной гомополимеризации). Тогда

$$k_{12} [M_1^\cdot] [M_2] = k_{21} [M_2^\cdot] [M_1]$$

и концентрацию радикалов $[M_2^\cdot]$ можно выразить через концентрацию радикалов $[M_1^\cdot]$ и мономеров $[M_1]$ и $[M_2]$:

$$[M_2^\cdot] = \frac{k_{12}}{k_{21}} [M_1^\cdot] \frac{[M_2]}{[M_1]}.$$

Подставляя выражение для $[M_2^\cdot]$ в уравнение для относительных скоростей расхода мономеров в радикальной сополимеризации, получаем

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \frac{\frac{k_{11}}{k_{12}} [M_1^\cdot] + [M_2]}{\frac{k_{22}}{k_{21}} [M_2] + [M_1]}.$$

Отношения констант обозначаются как $r_1 = k_{11}/k_{12}$ и $r_2 = k_{22}/k_{21}$ и называются *константами сополимеризации*. Количественные значения r_1 и r_2 являются важнейшими характеристиками сополимеризации и определяют состав и структуру получающегося сополимера. Они зависят от свойств мономеров и от типа полимеризации.

Сополимеризация называется *идеальной*, если радикалы обоих мономеров обладают одинаковой реакционной способностью по отношению к молекулам того и другого мономера. В этом случае звенья мономеров статистически (т. е. без определенного порядка в чередовании) распределены в макромолекулах, а среднее их соотношение равно соотношению мономеров в смеси. Если радикал каждого мономера преимущественно реагирует с молекулой другого мономера, то сополимеризация называется *чередующейся* (аль-

тернантной). Звенья мономеров в этом случае регулярно чередуются вдоль цепи макромолекулы независимо от соотношения мономеров в смеси $\sim M_1M_2M_1M_2M_1M_2 \sim$. В большинстве же случаев наблюдается промежуточная картина, т. е. звенья мономеров в макромолекуле расположены беспорядочно, но состав сополимера отличается от состава смеси мономеров, и сополимер называется *статистическим*. Если радикал данного мономера более склонен к реакции с молекулой того же мономера, то вместо сополимера образуется смесь двух гомополимеров, т. е. этот процесс уже не будет сополимеризацией. На рис. 4.1 для типичных случаев сополимеризации приведены кривые зависимости состава сополимера от состава смеси мономеров при различной реакционной способности радикалов и молекул мономеров.

Предпочтительность реакции радикалов со своим или чужим мономером определяется значениями констант r_1 и r_2 . Если $r_1 < 1$, а $r_2 > 1$ (кривая 1), то это означает, что радикал $M_1\cdot$ предпочтительнее реагирует со своим мономером (M_2) и состав сополимера обогащается по содержанию мономером M_2 в сравнении с

составом исходной смеси мономеров. При $r_1 > 1$ и $r_2 < 1$ (кривая 4) имеет место обратный случай, т. е. радикал $M_1\cdot$ предпочтительнее реагирует со своим мономером (M_1) и состав сополимера обогащен мономером M_1 по сравнению с составом исходной смеси.

Для случая, когда $r_1 < 1$ и $r_2 < 1$, т. е. радикалы $M_1\cdot$ и $M_2\cdot$ предпочтительнее реагируют с чужими мономерами (M_2 и M_1), наблюдается близкое соответствие состава сополимера и состава исходной смеси мономеров (кривая 2), а в одной точке составов они в точности совпадают. Эта точка соответствует условию азеотропной смеси, для которой

$$\frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{r_2 - 1}{r_1 - 1}.$$

Наконец, полное соответствие состава сополимера составу исходной смеси мономеров наблюдается лишь в одном случае, когда

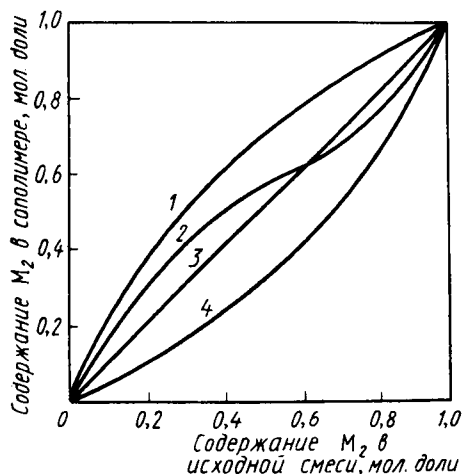


Рис. 4.1. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси мономеров для статистической сополимеризации мономеров M_1 и M_2 при различной реакционной способности их радикалов (различные значения констант сополимеризации r):

1 — $r_1 < 1$; $r_2 > 1$; 2 — $r_1 < 1$; $r_2 < 1$; 3 — $r_1 = r_2 = 1$; 4 — $r_1 > 1$; $r_2 < 1$

$r_1=r_2=1$, т. е. реакционные способности обоих радикалов и мономеров одинаковы (кривая 3). Это и будет случай идеальной сополимеризации. В табл. 4.1 приведены значения констант сополимеризации для трех случаев радикальной сополимеризации со стиролом.

Т а б л и ц а 4.1. Соплимеризация со стиролом (M_1)

Второй мономер (M_2)	Константы сополимеризации		Относительная реакционная способность M_2 по M_1
	r_1	r_2	
(1) Метилметакрилат	0,52	0,46	2
(2) Маленный ангидрид	0,04	0	25
(3) Винилацетат	55	0	0,02

4.2. Структура сополимеров

В соответствии с характеристиками трех различных случаев сополимеризации мономеров со стиролом по свободнорадикальному механизму получающийся сополимер имеет структуру статистического (1), чередующегося (2) или не образуется (3), а винилацетат и стирол дают свои гомополимеры.

Т а б л и ц а 4.2. Примеры значений констант сополимеризации некоторых пар мономеров

Мономер M_1	Мономер M_2	Константы сополимеризации		
		r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$
Стирол	Метилметакрилат	0,52	0,46	0,24
Стирол	Бутадиен	0,78	1,39	1,08
Этилен	Винилацетат	1,08	1,07	1,16
Винилацетат	Винилхлорид	0,23	1,68	0,39
Акрилонитрил	Бутадиен	0,05	0,35	0,02

Таким образом, при сополимеризации можно ввести в структуру сополимера звенья мономера, который вообще не способен к гомополимеризации (маленный ангидрид), но нельзя получить сополимер из двух мономеров, каждый из которых способен полимеризоваться, но реакционноспособности их так сильно различаются, что они образуют отдельно гомополимеры из каждого мономера (стирол и винилацетат).

Другие примеры радикальной сополимеризации различных пар широко распространенных мономеров для производства сополимеров приведены в табл. 4.2.

В приведенном примере сополимеризации этилена с винилацетатом сополимер получить удастся, так как значения r_1 и r_2 лишь незначительно превышают 1. Состав сополимера в этом случае близок к составу исходной смеси мономеров.

Произведение констант сополимеризации $r_1 \cdot r_2$ также является важной характеристикой процесса сополимеризации, так как позволяет сравнивать между собой разные сополимеризующиеся системы по их относительной активности.

В случаях свободнорадикальной сополимеризации значения констант сополимеризации определяются практически целиком реакционной способностью мономеров и не зависят от типа иницирующей системы. Если же сополимеризация осуществляется по ионному механизму, то тип каталитической системы, полярность среды существенно влияют на значения констант сополимеризации, а следовательно, на состав, структуру и свойства образующегося сополимера. Это иллюстрируется рис. 4.2 для уже упоминавшейся смеси мономеров стирола и метилметакрилата, способной сополимеризоваться по трем различным механизмам (радикальному, катионному и анионному).

Как видно, в соответствии с приведенными в табл. 4 значениями констант сополимеризации r_1 и r_2 для этой пары мономеров в случае свободнорадикальной сополимеризации образуется статистический сополимер, причем его состав близок к составу смеси мономеров ($r_1 < 1$ и $r_2 < 1$). При катионной сополимеризации с хлоридом олова в качестве катализатора состав сополимера обогащается стиролом ($r_1 > 1$, $r_2 < 1$) во всей области составов смеси мономеров. Следовательно, стирол более реакционноспособен при катионной сополимеризации. Наоборот, при анионной сополимеризации с металлическим натрием в качестве катализатора состав сополимера обогащен метилметакрилатом ($r_1 < 1$, $r_2 > 1$), т. е. последний более реакционноспособен в реакциях анионной сополимеризации.

Таким образом в зависимости от типа полимеризации (радикальная, катионная или анионная) из одного и того же состава ис-

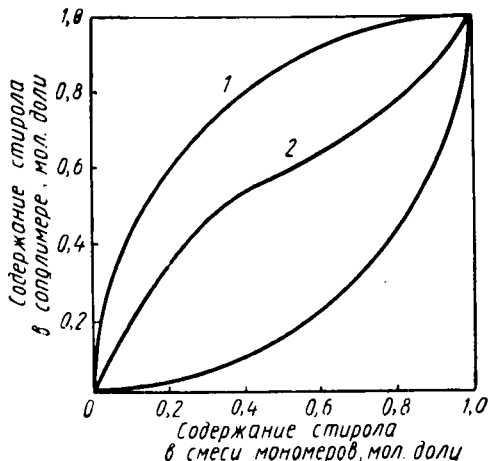


Рис. 4.2. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси мономеров при сополимеризации стирола с метилметакрилатом различными способами:

1 — катионная (катализатор — тетрагидрохлорид олова); 2 — свободнорадикальная (инициатор — пероксид бензоила); 3 — анионная (катализатор — металлический натрий)

ходной смеси мономеров — метилметакрилата и стирола — получится сополимер близкого состава (свободнорадикальная сополимеризация), с большим содержанием стирола (катионная полимеризация) или с большим содержанием метилметакрилата (анионная полимеризация).

Рассмотрим еще один важный случай сополимеризации, приводящий к получению блок-сополимеров. Структура их резко отличается от структуры статистических и альтернантных сополимеров и представляет собой связанные химически большие по протяженности участки, состоящие из одного и другого мономеров. На протяжении одной макромолекулы таких участков может быть два или три, так что каждый из них по существу эквивалентен макромолекулам соответствующих гомополимеров.

В случае статистической сополимеризации участки макромолекулы, состоящие преимущественно из звеньев одного мономера, могут существовать только, если этот мономер в исходной смеси взят в большом избытке или если после полимеризации им обогащен полимер. Однако получение сополимеров, содержащих участки большой протяженности звеньев одного и затем другого мономера, представляет отдельный практический интерес при разных соотношениях обоих мономеров в исходной смеси. Свойства таких сополимеров могут в одних условиях напоминать свойства гомополимера одного мономера, а в других — другого. В целом их свойства сильно отличаются от свойств каждого гомополимера или сополимера со статистическим распределением звеньев мономера. В блок-сополимере протяженные участки (блоки) каждого мономера расположены вдоль цепи макромолекулы, а в *привитом сополимере* блоки являются боковыми ответвлениями цепей одного мономера от основной цепи из звеньев другого мономера (см. Введение).

Блок-сополимеры получают различными методами, но все они основаны на образовании реакционноспособных центров или функциональных групп на концах макромолекул одного мономера в присутствии полимеризующегося второго мономера. Один из методов их получения — синтез «живых» полимеров при анионной полимеризации с последующим добавлением второго мономера. Так, например, получают *термоэластопласты* — блок-сополимеры изопрена или бутадиена со стиролом. После полимеризации стирола с образованием на конце цепи макроаниона добавляют бутадиен, который сополимеризуется с таким блоком полистирола, а на конце цепи остается макроанион. При добавлении новой порции стирола происходит образование третьего блока в пределах одной макромолекулы. Полученные блок-сополимеры (в описанном случае типа СБС: стирол — бутадиен — стирол) обладают ценными свойствами: они прочны и эластичны при комнатной температуре и термопластичны при повышенной (80—100°C). Из них готовят изделия для медицинской промышленности, подошвы для обуви и

другие изделия, где не требуется высокая термостойкость, но нужны прочность и высокоэластичность при комнатной и более низких температурах.

Другим способом получения блок-сополимеров является разрыв цепи гомополимера с помощью излучений или механических воздействий с образованием свободных радикалов в месте разрыва цепи. Затем вводится мономер, который полимеризуется на этих радикалах с образованием больших блоков макромолекул, химически связанных с остатками макромолекул исходного полимера.

Наибольшее практическое распространение получил метод синтеза блок-сополимеров типа термоэластопластов путем анионной полимеризации. При этом образуются «живые» блоки каждого из мономеров, и таким образом можно регулировать их длину и порядок чередования в цепи сополимера. Механизм такой полимеризации см. раздел 2.3.

Структурно термоэластопласты типа стирол — бутадие — стирол содержат концевые полистирольные блоки с молекулярной массой 15—20 тыс. и центральный полибутадиеновый блок с молекулярной массой 50—70 тыс. Таким образом одна макромолекула представляет собой сочетание жестких и гибких участков (рис. 4.3).

Жесткие полистирольные участки разных макромолекул образуют плотно упакованные структуры в матрице эластичных полибутадиеновых блоков (обычное молярное соотношение бутадие — стирол в сополимере 7 : 3). Эти жесткие участки, называемые *домени* полистирола, существенно упрочняют всю систему, играя роль *активного наполнителя*. Схематично надмолекулярная структура такого блок-сополимера показана на рис. 4.3, а.

Примером статистической сополимеризации, протекающей по катионному механизму, является сополимеризация изобутилена с малым количеством изопрена (до 3 мол. долей в %) для получения бутилкаучука. Она осуществляется в условиях катионной полимеризации изобутилена; звенья изопрена распределяются в молекулярных цепях статистически. Их присутствие обеспечивает возможность вулканизации бутилкаучука, так как гомополимер изобутилена, не содержащий двойных связей в макромолекулах, вулканизаться не может.

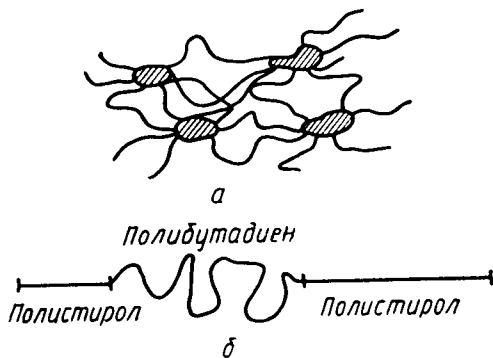


Рис. 4.3. Схематическое изображение структуры блок-сополимера (а) и его макромолекулы (б)

Сополимеризация двух простейших мономеров — этилена и пропилена — осуществляется на катализаторах Циглера — Натта, которые применяются и для получения гомополимеров из каждого из этих мономеров. Интересной особенностью этой сополимеризации является ее статистический характер: в сополимере этилена и пропилена отсутствует регулярность чередования звеньев мономеров в цепях, и расположение групп CH_3 в звеньях пропилена атактичное. Этот сополимер характеризуется высокоэластическими свойствами в широком температурном интервале, тогда как гомополимеры пропилена и этилена, полученные на подобных каталитических системах, высококристалличны, имеют строго регулярное чередование звеньев в цепи (изо- или синдиотактический полипропилен; линейный полиэтилен) и являются жесткими пластиками. Нарушение регулярности строения, беспорядочное чередование звеньев этих двух мономеров в полимерной цепи обуславливают гибкость макромолекул и их высокоэластичность.

Более сложными по технологическому оформлению, воспроизводству структуры макромолекул, а следовательно, и свойств полимеров являются процессы сополимеризации трех и более мономеров. Таким процессом, например, является получивший широкое промышленное применение процесс получения ударопрочных пластиков АБС — тройных сополимеров акрилонитрила, бутадиена и стирола. Присутствие бутадиеновых звеньев в них обеспечивает высокую ударопрочность по сравнению, например, с полистиролом. Эти сополимеры получают методами свободнорадикальной полимеризации, и они характеризуются статистическим распределением звеньев мономеров в цепях.

Другой пример тройного сополимера — сополимеризация этилена, пропилена и небольшого количества какого-то третьего мономера с двумя двойными связями (например, этилиденнорборнен), который, распределяясь по цепи статистически (подобно изопрену в бутылкаучуке), обеспечивает возможность вулканизации получаемого эластомера обычными способами благодаря присутствию в макромолекулах двойных связей.

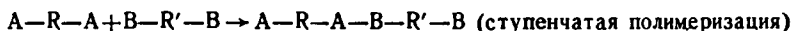
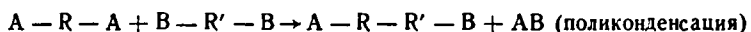
Итак, сополимеризация позволяет резко расширить ассортимент полимеров и широко варьировать их свойства. Чаще она проводится по свободнорадикальному механизму, реже — по ионному. Существенное значение имеет относительная реакционноспособность мономеров, оцениваемая по величинам констант сополимеризации. От нее зависит различие состава сополимера и исходной смеси мономеров, характер распределения звеньев каждого из мономеров в макромолекуле сополимера. По последнему признаку сополимеры делятся на статистические, альтернантные, блок- и привитые. При одном и том же соотношении звеньев мономеров в макромолекулах сополимеров их свойства резко различаются в зависимости от указанного характера чередования этих мономерных звеньев.

ГЛАВА 5

Ступенчатые процессы синтеза полимеров

Как уже указывалось, к ступенчатым процессам получения полимеров относятся поликонденсация и ступенчатая полимеризация.

Эти реакции получения полимеров протекают по концевым функциональным группам мономеров и схематично могут быть изображены следующим образом:



Здесь А и В — функциональные группы двух мономеров, способные реагировать друг с другом с выделением какого-либо простого низкомолекулярного продукта (поликонденсация) или без его выделения, с образованием новой функциональной группы АВ за счет перегруппировки атомов или функциональных групп А и В (ступенчатая полимеризация).

При ступенчатом синтезе полимера его растущая цепь после каждого акта присоединения остается устойчивым соединением, процесс образования полимера протекает ступенями, молекулярная масса нарастает постепенно.

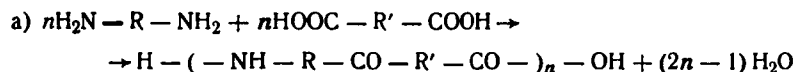
5.1. Общие сведения и примеры реакций

При ступенчатой полимеризации и поликонденсации и в процессе цепной полимеризации затрачивается разное время на получение высокомолекулярного продукта, т. е. для завершения роста цепи макромолекулы. Например, при поликонденсации, которая протекает по ступенчатой схеме, размер молекулы увеличивается с относительно низкой скоростью: сначала из мономеров образуется димер, затем тример, тетрамер и т. д., которые реагируют друг с другом до полимера. Образование полимера происходит на стадии очень высокой степени завершенности реакции (более 98%), и выход, и молекулярная масса полимера зависят от продолжительности реакции.

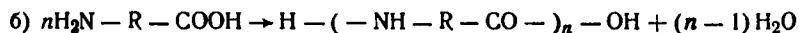
Исходные и полученные в результате поликонденсации молекулы устойчивы и могут быть выделены. Однако они содержат на концах реакционноспособные группы и могут участвовать в дальнейших реакциях конденсации друг с другом или с другими мономерами. Это используется в промышленности для получения олигомеров и синтеза из них различных полимеров, в том числе имеющих структуру пространственно-сшитых.

Поликонденсация, в которой участвуют только бифункциональные молекулы, приводит к образованию линейных молекул

полимера и называется *линейной*. Например, образование полиамида:

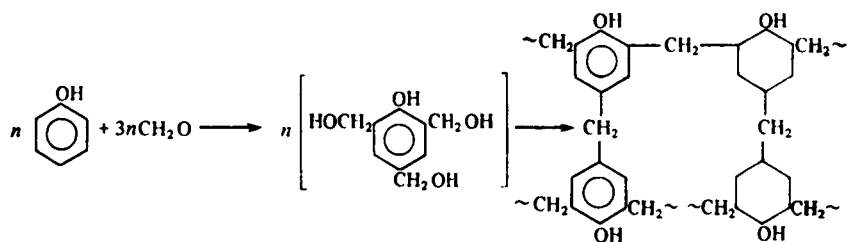


или

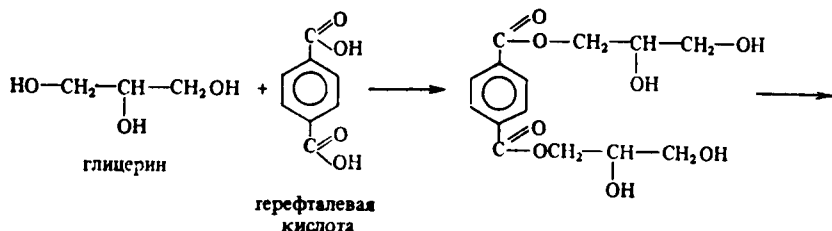


При этом один и тот же принцип построения макромолекулы может быть реализован как при реакции двух различных бифункциональных мономеров (а), каждый из которых содержит только один тип функциональных групп, так и из одного мономера (б), содержащего оба типа функциональных групп. Случай (а) отвечает процессу сополиконденсации, случай (б) — гомополиконденсации.

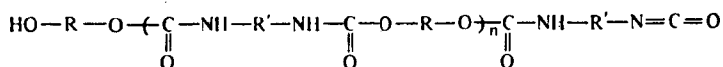
Процесс поликонденсации, в котором участвуют молекулы с тремя или большим числом функциональных групп, приводит к образованию разветвленных или трехмерных (сетчатых, сшитых) структур и называется *трехмерной* поликонденсацией. Например, образование фенолформальдегидных смол:



Аналогичным процессом является поликонденсация глицерина и фталевой кислоты (глифталевые смолы), силантриолов и др.

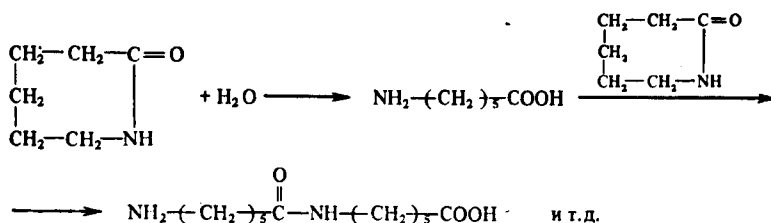


и т. д. до образования полимера структуры



В отличие от поликонденсации при ступенчатой полимеризации не происходит выделения низкомолекулярного побочного продукта реакции. Если заменить гликоль многоатомным спиртом (глицерин, пентаэритрит и др.) или диизоцианат триизоцианатом, то получают пространственные полимеры; реакция их образования аналогична реакции трехмерной поликонденсации.

Полимеризация за счет раскрытия циклов мономерных молекул также часто протекает по механизму ступенчатых реакций (например, полимеризация ϵ -капролактама). Активируют этот процесс небольшие количества воды, кислоты, основания:



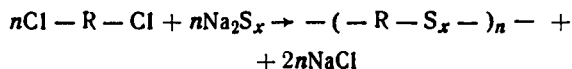
Как видно, активатор присоединяется только к первой молекуле мономера, а в процессе роста цепи происходит перемещение функциональных групп к концу цепи, т. е. идет *миграционная полимеризация*.

Ступенчатые процессы синтеза полимеров разделяются на *равновесные* и *неравновесные реакции*. Пример равновесной реакции — указанный выше синтез полиамида из диамина и двухосновной кислоты или из аминокислоты. Выделяющийся низкомолекулярный продукт — вода — может реагировать с амидными группами и в результате гидролиза образуются исходные структуры или выделяются низкомолекулярные фрагменты из макромолекул.

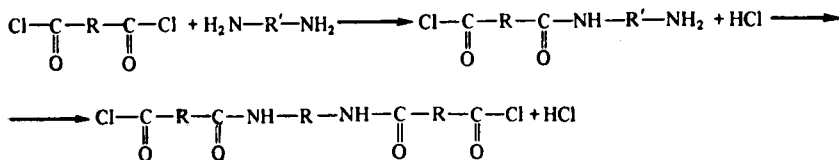
Реакция формирования фенолформальдегидных смол сетчатого строения представляет собой пример неравновесной реакции. Выделяющиеся вода и формальдегид не могут вновь реагировать соответственно с простыми эфирными связями или метиленовыми группами между фенольными ядрами и равновесие реакции практически полностью сдвинуто в сторону образования сетчатого полимера. Кроме того, сама сетчатая структура полимера способ-

ствуется сдвигу реакции вправо, так как система становится нерастворимой и неплавкой. Поэтому ее функциональные группы, даже в тех случаях, когда они могут реагировать с низкомолекулярными компонентами, недоступны для них. и обратная реакция практически не имеет места.

Выделяющийся низкомолекулярный продукт реакции линейной поликонденсации, не способный к реакции с образовавшимися функциональными группами в макромолекулах полимера, является также причиной неравновесности реакции синтеза полимера, даже если система не теряет своей растворимости и плавкости. Такой случай наблюдается при синтезе полисульфидных эластомеров из α , ω -дигалогенпроизводных углеводородов и полисульфида натрия:



Наконец, если выделяющийся низкомолекулярный компонент находится в газообразном состоянии и выделяется при реакции функциональных групп двух мономеров, не смешивающихся друг с другом на границе раздела фаз этих компонентов, то таким образом тоже обеспечивается неравновесность реакции. Такое явление наблюдается, например, при синтезе полиамидов из дихлорангидридов кислот и диаминов:



Реакция образования полимера в этом случае проходит в узкой области — на границе раздела фаз двух несмешивающихся растворов мономеров. Образующийся в виде тонкой пленки полиамида полимер можно непрерывно удалять механическим путем, что позволит провести реакцию в практически неравновесных условиях до полного исчерпания мономеров (рис. 5.1).

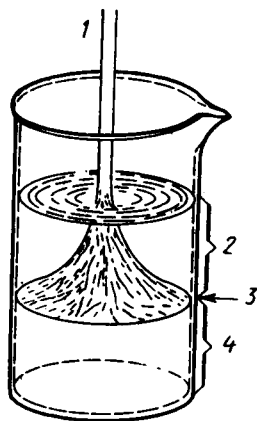


Рис. 5.1. Межфазная поликонденсация с образованием полиамидной пленки на границе раздела фаз растворов мономеров [10]:

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

Обратимые (равновесные) и необратимые (неравновесные) реакции синтеза полимеров по ступенчатому механизму количественно характеризуются значениями констант равновесия, которые представляют собой отношение константы скорости прямой реакции к константе скорости обратной реакции:

$$K_p = \frac{K_{\text{прям}}}{K_{\text{обратн}}}.$$

Обычно принято считать реакцию синтеза полимера равновесной, если $K_p \leq 10^2$, и неравновесной, если $K_p > 10^3$. При промежуточных значениях K_p равновесность оценивается по условиям проведения реакции.

Обратимые (равновесные) реакции синтеза полимеров характеризуются малыми скоростями и большими значениями энергии активации (80—170 кДж/моль). Необратимые (неравновесные) реакции имеют высокие скорости и малые значения энергии активации (8—42 кДж/моль).

5.2. Основные закономерности ступенчатых реакций

Основные закономерности протекания ступенчатых реакций синтеза полимеров существенно отличаются от закономерностей цепных реакций. Два важных фактора определяют размер и структуру образующихся макромолекул полимера: стехиометрия (если число компонентов больше одного) и степень завершенности реакции по расходу функциональных групп реагирующих компонентов.

Из приведенных выше примеров ступенчатых линейных реакций видно, что формирование макромолекулы происходит в результате последовательных стадий взаимодействия функциональных групп друг с другом. Поэтому если такие группы содержатся в исходной композиции в эквимолярных соотношениях, то реакции их друг с другом будут продолжаться до их полного исчерпания. При этом на концах образующихся макромолекул всегда присутствуют свободные функциональные группы. Если в системе имеется избыток функциональных групп одной природы, то функциональные группы противоположной природы быстро израсходуются в реакциях. Избыточные концевые функциональные группы одной природы не могут реагировать друг с другом, и рост макромолекул прекратится. Это произойдет тем раньше и при тем меньшем значении средней молекулярной массы конечного продукта, чем больше избыток одних функциональных групп по сравнению с другими. Таким образом, избыток функциональных групп одного из мономеров играет роль стопора реакции образования полимера и прерывает эту реакцию на стадии низкомолекулярных продуктов или олигомеров.

Неполное исчерпание функциональных групп определяется также обратимостью (равновесностью) ступенчатой реакции, что

особенно проявляется в реакции поликонденсации: выделяющийся низкомолекулярный компонент (например, вода) по мере его накопления обуславливает заметное протекание обратной реакции (гидролиз образовавшихся функциональных групп полиамида, полиэфира и др.).

Зависимость молекулярной массы конечного продукта от соотношения количеств мономеров при ступенчатой реакции двух мономеров с разными функциональными группами представлена кривой на рис. 5.2.

Степень завершенности реакции ступенчатого синтеза полимеров характеризуется количеством прореагировавших функциональных групп за определенный период времени их взаимодействия. При количественном рассмотрении этого фактора обычно руководствуются так называемым принципом Флори: кинетика взаимодействия функциональных групп друг с другом не зависит от длины образующейся полимерной цепи, а определяется только концентрацией функциональных групп. До определенного размера образующихся молекул этот принцип справедлив, т. е. он выполняется, пока подвижность полимерной молекулы не станет лимитирующим фактором взаимодействия функциональных групп. Это объясняется тем, что по мере роста макромолекул уменьшается их подвижность, нарастает вязкость системы и снижается концентрация остающихся свободных функциональных групп. Эти обстоятельства вносят существенные коррективы в принцип независимости реакционной способности функциональных групп от длины цепи, однако в общем рассмотрении кинетических особенностей реакций он может быть принят.

Таким образом, *степень завершенности* реакции p при взаимодействии двух мономеров, каждый из которых содержит по две одинаковые концевые функциональные группы, способные реагировать друг с другом с образованием ковалентной связи между мономерами, выразится уравнением

$$p = \frac{C_0 - C}{C_0},$$

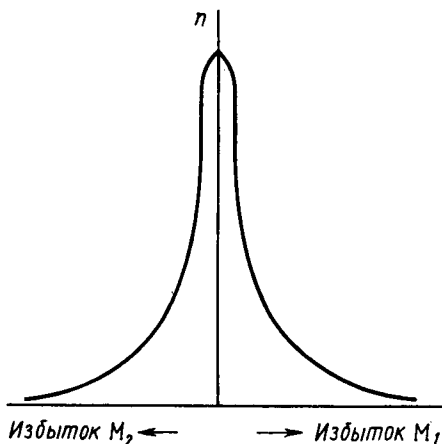


Рис. 5.2. Зависимость степени полимеризации от соотношения мономеров в исходной смеси для ступенчатых реакций синтеза полимеров

где C_0 — исходная концентрация функциональных групп; C — текущая концентрация, т. е. концентрация свободных непрореагировавших функциональных групп ко времени определения p ; $(C_0 - C)$ — концентрация функциональных групп, прореагировавших к этому же времени.

Приведенное выражение можно записать в другом виде:

$$p = 1 - \frac{C}{C_0}.$$

Величина C_0/C , представляющая собой частное от деления исходной концентрации функциональных групп на их концентрацию ко времени t , когда степень завершенности реакции равна p , представляет собой не что иное, как среднюю степень полимеризации n . Тогда

$$p = 1 - \frac{1}{n} \quad \text{и} \quad n = \frac{1}{1 - p}.$$

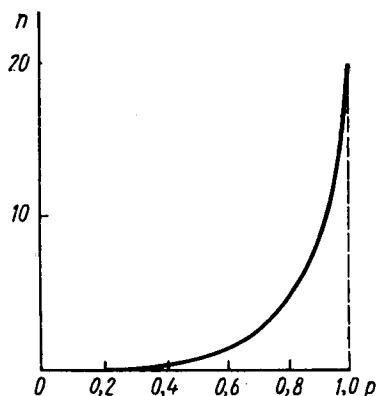


Рис. 5.3. Зависимость степени полимеризации (n) при линейном ступенчатом процессе синтеза полимеров от глубины превращения функциональных групп (p)

Из этого уравнения Карозерса видно, что степень полимеризации, т. е. размер молекул полимера и их молекулярная масса, тем больше, чем глубже прошла реакция ступенчатого синтеза полимера. Чем больше время реакции, тем больше ее глубина. Таким образом, длина макромолекулы в течение реакции непрерывно нарастает со временем. Эта закономерность в корне отлична от соответствующей закономерности

цепной реакции синтеза полимеров, где время влияет лишь на степень превращения мономера, но не на его молекулярную массу.

Зависимость степени полимеризации от глубины ступенчатой реакции синтеза полимера представлена на рис. 5.3. Как видно, полимер образуется лишь при очень больших глубинах реакции функциональных групп, чем ступенчатые реакции также резко отличаются от цепных, в которых степень превращения мономера в полимер не влияет на степень полимеризации и молекулярную массу полимера.

Характерным признаком образующегося при ступенчатом синтезе полимера является его *полидисперсность* или *широкое молекулярно-массовое распределение*. Количественная характеристика полидисперсности не следует из уравнения Карозерса, а выводится на основе статистического анализа ступенчатых реакций, исходящего из одинаковой вероятности соударений двух реагирующих частиц любых размеров, причем часть соударений приводит к

реакции между функциональными группами и, следовательно, к росту молекулы, а другая их часть не заканчивается реакцией. При этом постулируется отсутствие обратных реакций (т. е. необратимость реакции ступенчатого синтеза) и побочных процессов (например, взаимодействия концевых функциональных групп с образовавшимися функциональными группами макромолекул).

Из такого статистического анализа выводится уравнение зависимости молярной доли n -мера в полимере (т. е. фракции с данной степенью полимеризации, молекулярной массой) от глубины реакции:

$$P_n = p^{n-1}(1 - p).$$

Молярная доля n -мера P_n представляет собой отношение числа молекул данной степени полимеризации n к общему числу всех полимерных молекул в системе.

При рассмотрении распределения фракций n -меров по их массам в общей массе молекул, полученных в результате ступенчатого синтеза, нужно отметить следующее. Для линейной реакции с двумя функциональными группами в каждом мономере или растущей молекуле зависимость распределения молекулярных масс от степени полимеризации (кривые ММР) выражается кривой на рис. 5.4. По мере увеличения глубины реакции кривые молекулярно-массового распределения становятся все более широкими, максимум их смещается в сторону больших степеней

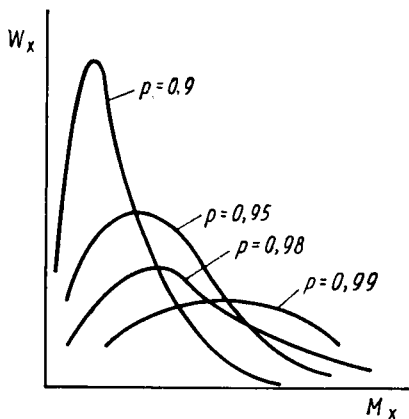


Рис. 5.4. Изменение молекулярно-массового распределения в процессе ступенчатого синтеза линейного полимера в зависимости от глубины превращения его функциональных групп

полимеризации (больших молекулярных масс макромолекул). Это значит, что возрастает степень полимолекулярности системы (разброс значений молекулярных масс отдельных фракций), увеличивается доля высокомолекулярных фракций. Площадь же под каждой кривой, т. е. общая масса системы, остается постоянной, меняется лишь распределение молекул по их молекулярным массам.

Эта закономерность реакций ступенчатого синтеза также резко отлична от закономерности роста макромолекул в цепных реакциях. Там молекулярно-массовое распределение задается иницирующей или каталитической системой, природой мономера и не зависит от глубины реакции. При любой степени превращения мономера в полимер по цепной реакции синтеза молекулярно-массовое распределение полимера практически не изменяется.

В ступенчатых процессах синтеза полимеров, как уже отмечалось, каждая растущая молекула имеет на своих концах функциональные группы, способные к реакции с функциональными группами другой природы, тоже находящимися на концах молекул. В ряде случаев вместо линейных молекул могут образовываться циклические структуры, что снижает общий выход полимера в реакции. Учет их образования достаточно сложен и обычно индивидуален для каждой системы.

Более детальное рассмотрение этих и других закономерностей ступенчатых реакций синтеза полимеров см. в [2, 3, 5, 10]. В определение закономерностей равновесных, неравновесных, трехмерных реакций синтеза полимеров по типу ступенчатой полимеризации и поликонденсации внесли большой вклад труды советских ученых — В. В. Коршака, Н. С. Ениколопова и их школ.

5.3. Сравнение ступенчатых реакций с цепными

Сформулируем основные особенности ступенчатых реакций синтеза полимеров и рассмотрим факторы, влияющие на них.

Можно выделить четыре основные особенности реакций ступенчатого синтеза полимеров:

1) по мере расходования функциональных групп в ходе реакции образуются устойчивые молекулы различного размера; все они имеют одинаковую вероятность прореагировать: димер с мономером, димером, тримером, тетрамером, ..., олигомером, каждый из них друг с другом и т. д.;

2) скорость ступенчатой реакции определяется реакционноспособностью функциональных групп и в меньшей степени зависит от других факторов (температура, наличие катализаторов и др.);

3) длина молекулярной цепи (молекулярная масса продуктов реакции) является монотонной функцией степени превращения функциональных групп, а следовательно, и времени реакции (см. рис. 5.3);

4) большие значения молекулярных масс продуктов реакции (т. е. образование полимеров) достигаются лишь при большой глубине реакции, т. е. при больших временах взаимодействия (см. рис. 5.4).

Другие признаки были рассмотрены выше. Можно выделить несколько существенных факторов, способных оказывать влияние на ход ступенчатой реакции и выход конечных продуктов (полимеров). Прежде всего для реакций поликонденсации одним из существенных факторов является удаление выделяющегося низкомолекулярного компонента. Это позволяет исключить обратное течение реакции и распад образующихся высокомолекулярных продуктов.

Как для поликонденсации, так и для ступенчатой полимеризации важно выдерживать эквимолярное соотношение реагирующих

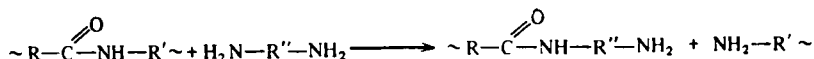
компонентов для получения наиболее высокомолекулярных продуктов (см. рис. 5.2).

Для большинства реакций поликонденсации и ступенчатой полимеризации наблюдается аррениусова зависимость константы скорости от температуры:

$$K_p = Ae^{-\frac{E}{RT}}.$$

В ряде случаев с повышением температуры может увеличиваться скорость нежелательных побочных реакций (например, циклизации вместо линейного роста цепи), поэтому к температурному воздействию как фактору ускорения реакции следует подходить очень осторожно. Часто снижение температуры способствует образованию линейных полимеров.

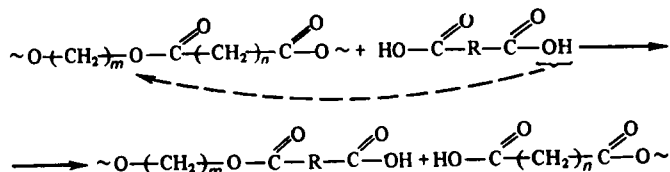
Кратко остановимся на реакциях, которые приводят к распаду образующихся больших молекул: гидролиза, ацидолиза, аминолиза, межцепного обмена. О реакции гидролиза уже говорилось выше. Гидролиз продуктов реакции возможен, если в процессе поликонденсации на каждой ступени синтеза полиамидов, полиэфиров выделяется вода или если реакция синтеза проводится в водной среде или в присутствии воды. Реакция аминолиза протекает при взаимодействии с низкомолекулярным амином или диаминном формирующейся в процессе синтеза полиамида амидной функциональной группы в цепи, например:



Здесь R и R' — полимерные цепи, а R'' — низкомолекулярный радикал.

Из одной молекулы большого размера образуются два более низкомолекулярных устойчивых продукта, что приводит к снижению средней молекулярной массы продуктов реакции.

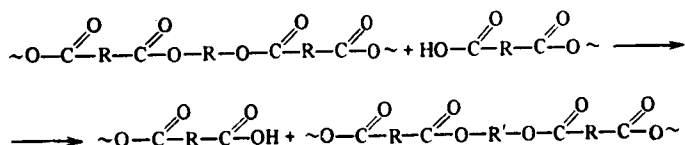
Аналогичным образом протекает реакция ацидолиза полиэфира в присутствии низкомолекулярной двух- или одноосновной кислоты:



Эффект этой реакции тот же, т. е. молекула большей молекулярной массы распадается на две молекулы меньшей молекулярной массы. При этом в обоих приведенных случаях в результате амино-

лиза и ацидолиза распад молекул приводит к возникновению на их концах одноименных функциональных групп (аминных или карбоксильных), что снижает возможность их последующих реакций в сторону полимеризации.

Полиэфиры, полиамиды и некоторые другие полимеры, полученные методом поликонденсации и ступенчатой полимеризации, могут вступать в реакции межцепного обмена, когда концевые функциональные группы одних молекул реагируют с повторяющейся функциональной группой полимера (например, концевая карбоксильная группа с сложноэфирной связью в полиэфире). В принципе эти реакции аналогичны только что рассмотренным реакциям ацидолиза и аминолиза, но снижение средней молекулярной массы может и не произойти, например:



Зная основные признаки процессов ступенчатого синтеза полимеров и факторы, определяющие направление этих процессов, следует сопоставить цепные и ступенчатые процессы синтеза полимеров. Это удобно сделать в виде параллельного рассмотрения их по основным параметрам.

1. Характер промежуточных продуктов реакции: в ступенчатых процессах — устойчивые, стабильные молекулярные продукты; в цепных — неустойчивые промежуточные продукты (свободные радикалы, ионы с малым временем жизни).

2. Изменение молекулярной массы по ходу реакции: в ступенчатых процессах — постепенный рост со степенью превращения реагентов, а следовательно, и во времени; в цепных — практически мгновенное образование конечных по размеру макромолекул, которые остаются неизменными во времени реакции.

3. Скорость расходования исходных мономеров: в ступенчатых процессах мономер быстро расходуется на образование димеров, тримеров, тетрамеров, т. е. низкомолекулярных устойчивых продуктов, которые реагируют друг с другом с образованием олигомеров и высокомолекулярных продуктов реакции (при средней степени полимеризации $n=10$ остается лишь около 1% свободного мономера); в цепных процессах мономер постепенно расходуется по ходу реакции и присутствует на любой ее стадии в измеримых количествах до полной конверсии.

4. Присутствие высокомолекулярных продуктов в реакционной системе: в ступенчатых процессах высокомолекулярные продукты появляются в ощутимых количествах лишь при высоких степенях превращения функциональных

групп реагирующих компонентов, т. е. при большом времени реакции; в цепных процессах увеличение времени реакции ведет лишь к большей конверсии мономера, но полимер присутствует на любой стадии реакции. Во многих случаях с целью более полного и качественного использования мономеров в производственных процессах цепная реакция доводится до средних степеней конверсии, мономер вновь возвращается в начальный реакционный цикл, а полученный полимер удаляется в качестве конечного продукта.

5. Измерение количеств исходных, промежуточных и конечных продуктов: в ступенчатых процессах можно определить содержание всех этих продуктов на любой стадии реакции, так как они устойчивы, а их размер, т. е. молекулярно-массовое распределение, непрерывно меняется по ходу реакции; в цепных — на любой стадии реакции в системе присутствуют только мономер и полимер, а количество промежуточных продуктов неизмеримо мало (концентрация порядка $10^{-8}\%$); молекулярно-массовое распределение полимера практически не меняется в ходе реакции.

Изложенное показывает, что по целому ряду показателей цепные процессы синтеза полимеров отличаются от ступенчатых в более выгодную сторону. К этому надо добавить, что исходные мономеры для цепных процессов в основном более доступны и дешевле в производстве, чем мономеры с функциональными группами для процессов ступенчатого синтеза. По этим причинам в производстве многотоннажных полимеров общего назначения больше применяются цепные процессы синтеза. Однако природа мономеров, сырьевые источники их получения для обоих видов процессов совершенно различны. Целый ряд важных для народного хозяйства полимеров (полиамиды, полиэфиры, полиуретаны, фенолформальдегидные смолы и др.) можно получить только в результате ступенчатых процессов синтеза. Выбор этих процессов определяется не только доступностью и стоимостью сырья, но и теми требованиями, которые предъявляет техника к свойствам полимеров, и возможностями их удовлетворения за счет структуры соответствующих полимеров.

Как видим, ступенчатые процессы синтеза полимеров существенно отличаются от цепных. Как поликонденсация, так и ступенчатая полимеризация протекает по реакциям концевых функциональных групп молекул мономеров или олигомеров. Растущие цепи являются устойчивыми молекулами на каждом этапе их формирования. В зависимости от числа функциональных групп в исходных молекулах (их должно быть не менее двух) образуются линейные или разветвленные и сетчатые структуры конечных продуктов реакции. Большое значение имеет равновесность и обратимость реакций, что определяет время образования полимера, его молекулярную массу и другие характеристики. Существует не-

сколько приемов, с помощью которых можно сместить равновесие реакции в сторону образования полимера и исключить обратные и побочные реакции. Важными характеристиками ступенчатых реакций синтеза полимеров являются константы равновесия, глубина реакции (степень превращения функциональных групп исходных и промежуточных веществ), степень полимеризации, изменение молекулярно-массового распределения в ходе реакции, соотношение реагирующих компонентов, судьба выделяющихся низкомолекулярных продуктов реакции. От всех этих факторов зависят структура и свойства получающихся полимеров.

ГЛАВА 6

Технические приемы синтеза полимеров и характеристика основных промышленных полимеров

Механизмом реакций синтеза полимера, как мы видели, определяются его структура и основные свойства. Большое значение имеет также и используемое промышленностью техническое решение, по которому реализуется реакция синтеза полимера. Таких решений для одного и того же механизма реакции синтеза может быть несколько.

В зависимости от принятой технологии, например свободно-радикальной полимеризации мономеров, могут существенно изменяться молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение полимеров, соотношение в макромолекуле звеньев различной структуры и их взаимное расположение. А это, в свою очередь, влияет на важнейшие свойства полимера — его вязкость (важно при переработке), прочность, эластичность, плотность, твердость и другие показатели, определяющие эксплуатационную пригодность полимера.

Не менее существенным является наличие примесей от использованной иницирующей системы, стабилизаторов и других добавок, которые могут остаться в полимере. Это не только действует на вышеуказанные свойства, но и на стойкость полимера к окислительным, тепловым и другим воздействиям.

6.1. Технические приемы синтеза полимеров по цепным реакциям

Среди технических методов осуществления реакций цепной полимеризации следует указать *газофазную полимеризацию, полимеризацию в массе жидкого или твердого мономера, полимеризацию мономера в растворе, эмульсии или суспензии*. Ступенчатые реакции синтеза полимеров обычно осуществляют в *расплаве мо-*

номеров, а также в растворе на границе раздела фаз двух несмешивающихся растворителей мономеров и в твердой фазе мономеров или олигомеров.

Цепная полимеризация в газовой фазе используется для получения полиэтилена. Она осуществляется при высоких давлениях и температурах, а инициаторами служат кислород или пероксиды, т. е. осуществляется по свободнорадикальному механизму.

Полимеризация в массе (или в блоке) мономера проводится в присутствии органических пероксидов в качестве инициаторов свободнорадикальной полимеризации. Мономер находится в каком-либо сосуде и по окончании процесса полученный полимер имеет форму этого сосуда. В процессе полимеризации постепенно нарастает вязкость системы вследствие увеличения количества образующегося полимера, из-за чего затрудняются перемешивание и отвод теплоты, выделяющейся при полимеризации. Вследствие большой вероятности обрыва цепной реакции полимер характеризуется сравнительно низкой молекулярной массой и широким молекулярно-массовым распределением. Таким способом получают, например, полистирол и полиметилметакрилат, в частности прозрачные материалы из них (органическое стекло).

Полимеризация в твердой фазе протекает при температурах ниже температуры плавления мономера. Этот метод не нашел широкого распространения, так как затруднено инициирование полимеризации (низкие температуры, трудности равномерного распределения инициаторов, аппаратурное оформление и др.). Наиболее удобными являются способы инициирования твердофазной полимеризации светом, излучениями высоких энергий, причем могут реализоваться свободнорадикальный, ионный или смешанный (ионно-радикальный) механизмы полимеризации.

Полимеризация в растворе мономеров в различных растворителях получила широкое распространение при синтезе полимеров по ионному механизму. Каталитические системы могут быть растворимы в растворителе или присутствовать в виде суспензии, что существенно влияет на структуру получающегося полимера. Растворитель не должен химически взаимодействовать с катализаторами. Если получаемый полимер нерастворим в растворителе, то он выпадает в осадок и его выделение в этом случае значительно упрощается. Если же полимер растворим в растворителе, то раствор полимера может быть использован непосредственно для нанесения, например, полимерных покрытий на различные подложки с удалением растворителя. Если же в этом нет необходимости, то полимер выделяют из раствора различными приемами его осаждения (добавление осадителя, упаривание растворителя и др.). В этом случае существенное значение имеет глубина полимеризации, так как при неполной конверсии мономер может остаться в полимере.

При полимеризации в растворе существенно облегчается отвод теплоты из реакционных объемов, перемешивание и транспортирование продуктов реакции, возможность организации непрерывного производства и автоматизации управления им. Для полимеризации углеводородов и их производных (этилен, бутадиен и их производные) в качестве растворителей используются гексан, гептан, бензин, толуол, циклогексан и другие углеводороды. Очистка растворителей и реагентов от влаги и кислорода осуществляется осушением и проведением процесса в среде инертных газов. Концентрация мономера в растворе не должна превышать 20%, чтобы избежать роста вязкости системы. Для сокращения расхода растворителя его регенерируют после проведения процесса полимеризации. В образующемся полимере необходимо дезактивировать (или удалять) катализатор, так как он ухудшает свойства полимера и изделий из него (устойчивость к старению, действию химических сред и др.).

Полимеризация в растворе позволяет регулировать молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение полимера, получать структурно-однородные продукты. Она находит все более широкое применение в технологии производства многих промышленных полимеров. Для получения стереорегулярных полимеров, блок-сополимеров этот способ часто является единственно возможным для промышленного производства. Полимеризацией в растворе получают все стереорегулярные эластомеры (*цис*-1,4-полиизопрен и полибутадиен), блок-сополимеры бутадиена и стирола, некоторые виды статистических их сополимеров, полиэтилен высокой плотности, стереорегулярный полипропилен, сополимеры этилена и пропилена, некоторые виды полистирола, полиметилметакрилата и другие полимеры.

Свободнорадикальная полимеризация в эмульсии углеводородных мономеров в воде получила наиболее широкое распространение, и большая часть промышленных полимеров получается в настоящее время этим способом. Система эмульсионной полимеризации содержит мономер, воду, как дисперсионную среду, инициаторы, эмульгаторы, различные добавки, в частности, призванные регулировать pH среды. В результате эмульгирования мономеров в воде в присутствии эмульгаторов — поверхностно-активных веществ (ПАВ) — образуется гетерогенная коллоидная система с развитой межфазной поверхностью. В зависимости от типа эмульгатора, мономера, инициатора полимеризация в этой системе может протекать на границе раздела фаз мономер-вода, в мицеллах эмульгатора, содержащих мономер, а также иногда в истинном растворе мономера в воде. Образующийся полимер в воде нерастворим и представляет собой высокодисперсную суспензию (латекс). Система в целом является многокомпонентной, что затрудняет выделение полимера в чистом виде. Поэтому используются различные приемы его отмывки. Однако возможность применения

воды в качестве основной среды, легкость перемешивания реагентов, отвода теплоты полимеризации, возможность регулирования скорости реакции, структуры макромолекул и их молекулярной массы (окислительно-восстановительные системы — регуляторы полимеризации) являются существенными преимуществами эмульсионной полимеризации. До настоящего времени она является наиболее распространенным способом осуществления цепной полимеризации по свободнорадикальному механизму.

Существует несколько объяснений механизма эмульсионной полимеризации. Принято считать, что в случае, когда мономеры в воде нерастворимы, процесс полимеризации протекает в мицеллах поверхностно-активных веществ, куда протиффундировал из капель эмульсии мономер. Туда продолжают поступать новые порции мономера по мере его полимеризации и образуются полимерно-мономерные частицы [3,13]. Обычно их размеры колеблются в пределах от 10 до 100 нм. Концентрация полимера в мономере в этих частицах доходит до 60%. По мере исчерпания капель эмульсии концентрация полимера в полимерно-мономерных частицах возрастает. За счет этого увеличивается плотность частиц, теряется устойчивость дисперсии (при отсутствии сильного перемешивания) и частицы полимера оседают на дно.

Скорость эмульсионной полимеризации увеличивается с ростом температуры и концентрации не только инициатора (как это имеет место во всех видах свободнорадикальной полимеризации), но и эмульгатора. Последнее ведет к увеличению числа частиц, защищенных и стабилизированных слоем эмульгатора, что повышает в целом устойчивость системы. Инициаторы эмульсионной полимеризации обычно растворимы в воде, т. е. реакция инициирования полимеризации мономера протекает на границе раздела полимерно-мономерных частиц с водой. Далее полимеризация захватывает объем мономера в мицелле. Если мономер частично растворим в воде, то полимеризация начинается и в водном его растворе, и в мицеллах поверхностно-активного вещества.

Капли мономера в эмульсии имеют размеры порядка 10^{-6} м, а их содержание — порядка 10^{10} в см^3 ; мицеллы поверхностно-активного вещества имеют размеры порядка нескольких нанометров, а их содержание 10^{18} в 1 см^3 ; латексные частицы имеют размеры 10^{-7} м, а содержание 10^{14} в 1 см^3 . Таким образом по мере полимеризации большие капли мономера заменяются в системе малыми латексными частицами, т. е. средний размер частиц уменьшается. В результате мицеллы эмульгатора исчезают, и система состоит из стабилизированных частиц полимера.

Схематически структурные единицы эмульсионной полимеризации представлены на рис. 6.1.

В дисперсии полимера (латексе) размеры частиц значительно меньше, чем в эмульсии мономера (на несколько порядков). Скорость эмульсионной полимеризации и молекулярная масса полу-

чающегося полимера значительно выше (на 1—2 порядка), чем полимеризация в массе того же мономера по свободнорадикальному механизму.

С помощью эмульсионной полимеризации получают полистирол, поливинилхлорид, полиметилметакрилат, поливинилацетат, полиакрилонитрил, сополимеры этих мономеров с бутадиеном, полихлоропропен.

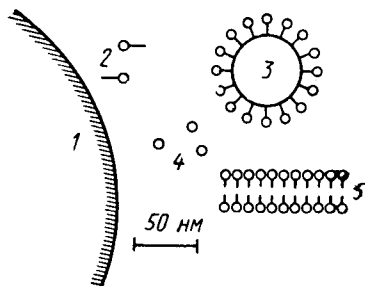


Рис. 6.1. Схематическое изображение эмульсионной полимеризации (примерное содержание частиц в 1 см³ указано в скобках) [13]:

- 1 — капля мономера размером 10—1000 мкм ($\sim 10^{10}$);
- 2 — раствор эмульгатора (доли %);
- 3 — полимерно-мономерная частица ($\sim 10^{13}$);
- 4 — растворенный мономер ($\sim 10^{16}$);
- 5 — мицелла эмульгатора с мономером ($\sim 10^{18}$).

Суспензионная (или гранульная) полимеризация также основана на получении эмульсии мономера в воде, но при этом капли крупнее (от 0,1 до 5 мм). Эти капли эмульсии стабилизируются непосредственно с помощью полимерных стабилизаторов (обычно растворимых в воде), а инициаторами реакции служат органические пероксиды, растворяющиеся в каплях мономера, где и происходит полимеризация. В результате образуются крупные гранулы в суспензии полимера в воде. Эти гранулы на несколько порядков больше по размерам, чем частицы полимера в латексе, и оседают самопроизвольно без специальной коагуляции. Они легче отмываются от стабилизаторов и других примесей, и поэтому суспензионные полимеры являются более чистыми, чем эмульсионные. Закономерности суспензионной полимеризации близки к закономерностям полимеризации в массе мономера, но существенно облегчены теплоотвод и перемешивание компонентов системы.

6.2. Технические приемы синтеза полимеров по ступенчатым реакциям

Ступенчатые реакции синтеза полимеров осуществляются чаще всего в расплаве мономеров при температурах выше 200°C. Иногда следует вести реакцию в атмосфере инертных газов, чтобы исключить деструкцию и другие побочные процессы. В случае поликонденсации в конце процесса производится вакуумирование системы для удаления выделяющегося низкомолекулярного продукта. Полученную массу полимера измельчают для последующей переработки полимера в изделия.

Процессы ступенчатого синтеза полимеров проводят в растворах мономеров, что позволяет снизить температуру реакции до комнатной, а также на границе раздела фаз несмешивающихся жидкостей.

вающихся растворов каждого из мономеров (см. рис. 5.1). Так получают полиэферы, полиамиды, полиуретаны. При этом полимер образует пленку, которую постоянно удаляют с границы раздела, обеспечивая таким образом непрерывное проведение процесса. Молекулярная масса получаемых при этом полимеров выше, чем при других способах осуществления ступенчатых реакций синтеза полимеров.

В заключение приводится таблица с указанием основных характеристик некоторых широко распространенных промышленных полимеров, применяемых в качестве пластических масс, эластомеров, волокон (табл. 6.1, с. 86—90).

Итак, технически синтез полимера как по цепному, так и по ступенчатому механизму осуществляется несколькими способами, которые существенно влияют на структуру и свойства конечных продуктов. Свободнорадикальный механизм синтеза позволяет наиболее широко варьировать технические способы его проведения, в том числе использовать водные среды для упрощения аппаратного оформления процессов (эмульсионная, суспензионная полимеризация). В связи с экзотермичностью реакций синтеза полимеров существенным является регулирование температуры и теплоотвода, так как эти параметры влияют на кинетические закономерности реакций и структуру полимеров. Ионные реакции проводят в растворах или в массе мономеров, и синтез идет сравнительно быстро и при низких температурах, что способствует большей регулярности построения макромолекул и большей величине молекулярной массы полимера. Ступенчатые процессы синтеза часто проводятся в расплавах мономеров.

Литература к части I

1. Догадкин Б. А., Донцов А. А., Шершнев В. А. Химия эластомеров. — М.: Химия, 1981. Ч. I.
2. Стрепихеев А. А., Деревницкая В. А. Основы химии высокомолекулярных соединений. — М.: Химия, 1976. Ч. 1, 2, 4.
3. Шур А. М. Высокомолекулярные соединения. — М.: Высшая школа, 1981. Гл. I—IX, XII.
4. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. — М.: Химия, 1978. Гл. 1, 14.
5. Технология пластических масс/Под ред. В. В. Коршака.— М.: Химия, 1985.
6. Кирпичников П. А., Аверко-Антонович Л. А., Аверко-Антонович Ю. О. Химия и технология синтетического каучука. — Л.: Химия, 1975. Ч. 2, 3.
7. Синтетический каучук /Под ред. И. В. Гармонова. — Л.: Химия, 1983.
8. Соболев В. М., Бородина И. В. Промышленные синтетические каучуки. — М.: Химия, 1977.
9. Стереорегулярные каучуки, ч. 1 /Пер. с англ. под ред. З. З. Высоцкого. — М.: Мир, 1981.
10. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. — М.: Мир, 1974.
11. Энциклопедия полимеров. — М.: Сов. энциклопедия, 1972, т. 1; 1974, т. 2; 1977, т. 3.
12. Химический энциклопедический словарь. — М.: Сов. энциклопедия, 1983.
13. Science and Technology of Rubber. F. R. Eirich, Ed. Academic Press, 1978. Chapt. 2, 3.

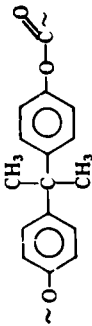
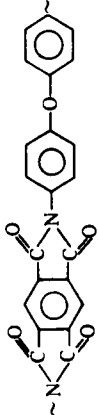
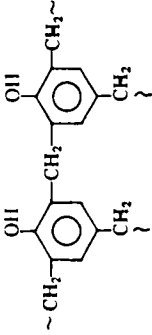
Т а б л и ц а 6.1. Основные промышленные полимеры и их свойства

Название	Структурная формула повторяющегося мономерного звена и преимущественный тип микроструктуры макромолекул	Средняя молекулярная масса (тыс. ед.)	Плотность, кг/м^3	Прочность при растяжении, МПа	Удлинение при разрыве, %
Полиэтилен низкой плотности (высокого давления)	$\sim \text{CH}_2-\text{CH}_2 \sim$ и $\sim \text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2-\text{CH}_3}{\text{CH}} \sim$	80—500	920	14	600
Полиэтилен высокой плотности (низкого давления)	$\sim \text{CH}_2-\text{CH}_2 \sim$	80—800	950	22	300—700
Полипропилен	$\sim \text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \sim$ ИЗО-СИНДИОТАКТИЧЕСКАЯ	80—200	910	25—40	200
Полстирол	$\sim \text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \sim$	50—300	1050—1080	37—40	1,5—3,0
Полиметилметакрилат	$\sim \text{CH}_2-\underset{\text{C}(\text{CH}_3)=\text{O}-\text{OCH}_3}{\text{C}} \sim$	20—200	1200	140	3,5

Продолжение табл. 6.1

Название	Структурная формула повторяющегося мономерного звена и пренумерованный тип микроструктуры макромолекул	Средняя молекуляр- ная масса (тыс. ед.)	Плотность, кг/м ³	Прочность при растя- жении, МПа	Удлинение при разры- ве, %
Поливинилхлорид	$\sim \text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \sim$	30—150	1400	40—60	50—100
Поливинилацетат	$\sim \text{CH}_2-\underset{\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3}{\text{CH}} \sim$	10—1600	1190	25—50	10—20
Поливиниловый спирт	$\sim \text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}} \sim$	10—100	1200—1300	60—120	3
Поликаприамид	$\sim \text{NH}-(\text{CH}_2)_7-\text{C}(=\text{O}) \sim$	10—35	1130	60—70	150—400
Найлон (полигексамети- ленадипамид)	$\sim \text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(=\text{O}) \sim$	10—25	1140	80	20—30
Полиэтилентерефталат (полиэфир)	$\sim \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O}) \sim$	15—30	1330	100—180	60—180

Продолжение табл. 6.1

Название	Структурная формула повторяющегося мономерного звена и преимущественный тип микроструктуры макромолекул	Средняя молекуляр- ная масса (тыс. ед.)	Плотность, кг/м ³	Прочность при растя- жении, МПа	Удлинение при разрыве, %
Полиуретан (пенопласт)	$\sim \text{C}(=\text{O})\text{NH}-\text{R}-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}'-\text{O} \sim$	—	0,03—0,04	0,1	100
Поликарбонат		50—500	1200	57—70	50
Полиимид		до 200	1400	95—185	80
Фторопласт	$\sim \text{CF}_2-\text{CF}_2 \sim$	140—500	2200	14—35	250—500
Фенолформальдегидная смола		—	1400	40	0,6—0,8

Продолжение табл. 6.1

Название	Структурная формула повторяющегося мономерного звена и преимущественный тип микроструктуры макромолекул	Средняя молекулярная масса (тыс. ед.)	Плотность, кг/м³	Прочность при растяжении, МПа	Удлинение при разрыве, %
Карбамидная смола (меламиноформальдегидная)	$\sim \text{O}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C} \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N} \end{array} \begin{array}{c} \text{NH}-\text{CH}_2-\text{O} \sim \\ \text{NH}-\text{CH}_2-\text{O} \sim \end{array}$	—	1400	60—70 (изгиб)	0,2—0,6
Эпоксидная смола	$\left[\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2 \right]_n$	—	1550	65—90	1
Полиизопрен	$\sim \text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2 \sim$ цис-1,4.	35—1300	910—920	23—32	750—900
Полибутадиен	$\sim \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2 \sim$ цис-1,4.	100—350	910—920	1,8—2,5	350—550
Бутадиенстирольный каучук	$\sim \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH} \sim$ транс-1,4. 	150—400	930—950	2,0—3,0	700—800

Название	Структурная формула повторяющегося мономерного звена и преимущественный тип микроструктуры макромолекул	Средняя молекуляр- ная масса (тыс. ед.)	Плотность, кг/м ³	Прочность при растя- жении, МПа	Удлинение при разрыве, %
Бутадиенитрильный каучук	$\sim \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{trans-1,4}}{\underset{\text{CN}}{\text{CH}}} \sim$	250—300	940—980	2,0—4,0	500—600
Полихлоропрен	$\sim \text{CH}_2 - \underset{\text{trans-1,4}}{\underset{\text{Cl}}{\text{C}}} = \text{CH} - \text{CH}_2 \sim$	100—200	1200—1240	21—28	780—1100
Этиленпропиленовый каучук	$\sim \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \sim$	80—250	850—870	2—3	400
Полидиметилсилоксан	$\sim \underset{\text{CH}_3}{\text{Si}} - \text{O} - \underset{\text{CH}_3}{\text{Si}} \sim$	400—650	980	6,5—8,0	450—600



Основные физико-механические свойства полимеров

ГЛАВА 7

Структура и физические состояния полимеров

Основное содержание химии и физики полимеров как самостоятельной отрасли науки — установление взаимосвязи между структурой полимеров и их свойствами. Структура полимеров, как и всякого вещества, определяется двумя факторами: строением молекул (у полимеров — макромолекул) и характером их взаимной укладки в конденсированном состоянии. Способ взаимной укладки (упаковка) молекул определяет тип надмолекулярной структуры. Для установления количественных связей между параметрами структуры и свойствами нужно прежде всего выбрать действительно необходимые параметры структуры и выразить их количественно. Это должны быть такие параметры молекулярной и надмолекулярной структуры, задав которые, мы могли бы предсказать в общих чертах, каков будет комплекс физико-механических свойств полимера.

7.1. Структура макромолекул

Гомополимеры. Структура макромолекул гомополимера характеризуется: а) молекулярной массой, б) распределением по размерам макромолекул, т. е. молекулярно-массовым распределением, в) наличием изомеров. Изомерными являются линейные, разветвленные и сшитые макромолекулы (например, частицы микрогеля). Обладая примерно одинаковой молекулярной массой, такие макромолекулы с ростом разветвленности становятся все более «компактными», что приводит к существенным изменениям механических свойств. Среди макромолекул существуют *цис-* и *транс-*

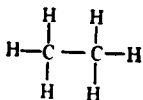
изомеры. Роль этого типа изомерии велика. Так, например, изомерные полимеры изопрена (натуральный каучук и гуттаперча) относятся по свойствам даже к разным классам полимеров (каучук и пластмасса) несмотря на совершенно одинаковый химический состав и молекулярную массу. Широко представлены среди полимеров стереоизомеры: изотактические, синдиотактические, оптически активные. В отличие от атактических, т. е. нерегулярных, гомополимеров стереорегулярные полимеры обладают способностью к кристаллизации.

Сополимеры. Характеризуются порядком чередования мономеров (статистические и регулярные), а также порядком чередования блоков, если сополимеры составлены из относительно длинных отрезков гомополимеров. Таковы блок-сополимеры (блоки соединены друг с другом концами) и привитые сополимеры (блоки одного гомополимера присоединены в нескольких местах по длине макромолекулы другого гомополимера). Как блок-сополимеры, так и привитые сополимеры могут быть регулярными или нерегулярными в зависимости от размера и чередований блоков или привитых отрезков цепи.

Надмолекулярная структура. Способ укладки макромолекул в конденсированном состоянии определяется их регулярностью. Регулярные макромолекулы кристаллизуются, нерегулярные образуют аморфные системы. Количественными параметрами надмолекулярной структуры кристаллического полимера являются параметры его кристаллической решетки, а также степень кристалличности. Структура аморфного полимера характеризуется ближним порядком в расположении структурных единиц (сегментов) и однозначно охарактеризована быть не может. Косвенными характеристиками аморфной структуры полимера и интенсивности взаимодействия макромолекул являются его плотность и энергия когезии.

Большая длина макромолекулы при возможности вращения частей молекулы вокруг простых связей обуславливает еще один вид изомерии — *поворотную* изомерию, которая выражается в возникновении различных конформаций. Конформацией макромолекулы называют пространственное расположение атомов или групп атомов в молекуле, которое может меняться под действием теплового движения без разрушения химических связей. Конформационные перестройки происходят и в малых молекулах, где разнообразие поворотных изомеров намного меньше, чем в макромолекулах.

В качестве наиболее простой молекулы, в которой тем не менее реализуется поворотная изомерия, возьмем молекулу этана



в которой колебание одной метильной группы относительно другой вокруг связи С—С происходит с частотой порядка 10^{10} колебаний в секунду. Именно колебательное движение, а не свободное вращение частей молекулы обусловлено наличием предпочтительных положений одной CH_3 -группы относительно другой. Это видно из рис. 7.1, а. В самом деле, чем ближе друг к другу расположены

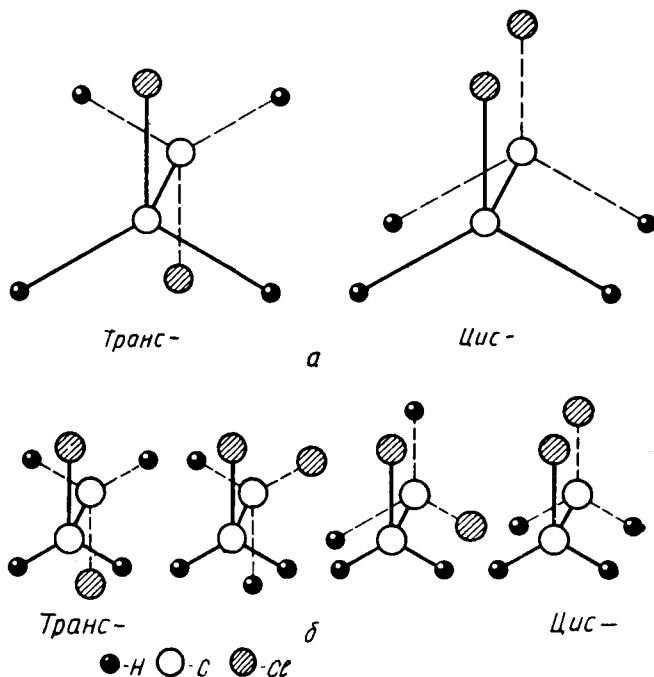


Рис. 7.1. Различные расположения атомов в молекуле этана (а) и дихлорэтана (б)

атомы водорода (*цис*-положение), тем больше их отталкивание, тем больше потенциальная энергия молекулы. И наоборот, чем дальше они удалены друг от друга (*транс*-положение), тем меньше потенциальная энергия, тем выгоднее данное расположение атомов. Взаимодействие частей молекулы усиливается, если в нее ввести полярный заместитель, например атом Cl. На рис. 7.1, б показаны разные конформации молекулы дихлорэтана. *транс*-Конформация — самая энергетически выгодная — атомы наиболее удалены друг от друга; *цис*-конформация — наименее выгодная — атомы максимально сближены. При переходе от *транс*- к *цис*-конформации возникают другие, промежуточные формы. Для того чтобы при повороте группы CH_3 в этане пройти конформацию с

максимальной потенциальной энергией, требуется затратить энергию 11,51 кДж/моль. В дихлорэтано эта энергия еще больше. Средний запас тепловой энергии 1 моль этана при вращении вокруг простой связи (одна степень свободы) равен kT , что при 300 К составляет всего 2,51 кДж/моль. Очевидно, что вращение вокруг связи С—С заторможено и оказывается возможным лишь благодаря флуктуациям тепловой энергии. Наличие флуктуаций тепловой энергии помогает преодолеть потенциальный барьер вращения вокруг химических связей.

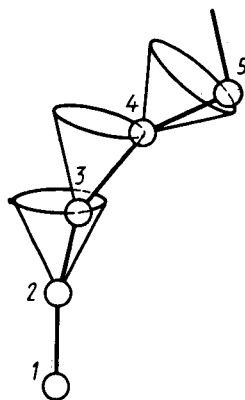


Рис. 7. 2. Пространственное расположение участка макромолекулы при наличии валентного угла между связями С—С

Наличие потенциального барьера вращения делает само вращение *заторможенным*. Чем больше величина потенциального барьера, тем больше затруднено вращение.

В макромолекулах вращение вокруг каждой простой связи является заторможенным и складывается из ряда колебаний. При наличии валентного угла между соседними С—С связями вращение вокруг связи 1—2 (рис. 7.2) приведет к тому, что связь 2—3 расположится в любом направлении вдоль образующей конуса вращения, образованного поворотом связи 2—3 с сохранением валентного угла. То же самое можно сказать и о расположении в пространстве последующих связей С—С. Вся совокупность перемещений приведет к тому, что макромолекула в результате теплового движения располагается в пространстве не прямолинейно, как жесткий стержень, а криволинейно, причем искривление может происходить в разных направлениях и меняться во

времени. Мы отмечаем важную особенность: макромолекула обладает *гибкостью*.

При большом числе атомов в молекуле в результате теплового движения она не просто искривляется, а сворачивается и образует молекулярный клубок (рис. 7.3); этот клубок очень рыхлый — собственно полимер занимает лишь около 1—3% от общего его объема.

В результате теплового движения размеры и плотность клубка непрерывно меняются. Однако очевидна ничтожно малая вероятность того, что такая гибкая цепь в процессе теплового движения распрямится полностью или, наоборот, свернется в плотный клубок. Изменения размеров клубка происходят в сторону увеличения или уменьшения относительно определенного среднестатистического положения, или, как говорят, относительно наиболее вероятной конформации. Сказанное легко моделировать, бросая много раз гибкую цепь на стол с определенной высоты. Свободно брошенная цепь никогда не принимает полностью свернутой или полностью

вытянутой формы; ее форма будет моделировать слабо свернутый клубок.

Размер клубка удобно характеризовать по расстоянию между концами цепи r , поскольку оно измеряется между фиксированными точками макромолекулы. Среднее расстояние между концами цепи принимается как среднеквадратичное $(r^2)^{1/2}$.

Простая логика показывает, что чем больше потенциальный барьер вращения в макромолекуле, тем более жесткой она является: если бы барьер вращения был непреодолимым, то вращения не было бы вовсе и макромолекула вообще не могла бы образовать клубок, оставаясь предельно вытянутой.

Тепловое движение в макромолекуле имеет характерную особенность, связанную с ее цепным строением. Возьмем макромолекулу с конформацией, показанной на рис. 7.4. Пусть в результате флуктуаций теплового движения в какой-либо точке возник механический импульс, направление которого показано стрелками. Поскольку атомы связаны в единую цепь, перемещение одного атома или одной атомной группировки приведет к перемещению соседних атомов и групп.

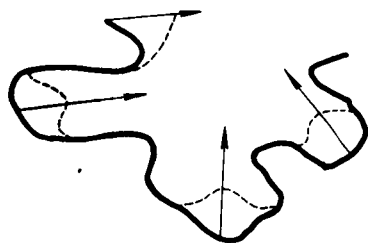


Рис. 7.4. Перемещение сегментов макромолекулы под действием направленных импульсов теплового движения

На рис. 7.4 сегменты показаны пунктиром. Понятие сегмента макромолекулы (сегмента цепи) является фундаментальным в науке о полимерах. Под воздействием тепловой, механической и электрической энергии перемещаются именно сегменты макромолекул, а не отдельные атомные группы. Невозможно и одновременное переме-

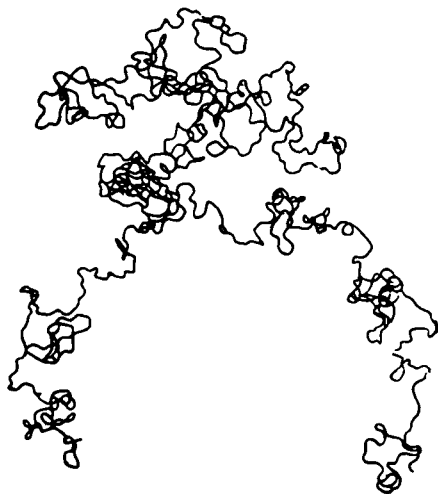


Рис. 7.3. Модель молекулы полиэтилена из 1000 свободно вращающихся связей С—С, расположенных произвольно, без учета валентного угла

в молекуле полиэтилена в процессе теплового движения может переместиться одновременно несколько групп CH_2 , но не одна или две группы.

Отрезок цепи, перемещающийся как единое целое в элементарном акте теплового движения, называется сегментом цепи.

На рис. 7.4 сегменты показаны пунктиром. Понятие сегмента макромолекулы (сегмента цепи) является фундаментальным в науке о полимерах.

шение макромолекулы как единого целого из-за ее большой молекулярной массы.

Вернемся к опыту с цепью, моделирующей молекулярный клубок. Если цепь гибкая, набрана из мелких звеньев, то перемещение одного звена на 1 см приведет к перемещению относительно небольшого участка цепи. Если цепь жесткая (набрана из длинных звеньев), то перемещение одного звена на то же расстояние приведет к перемещению большего отрезка цепи. Чем более полярны заместители в макромолекуле, тем больше барьер вращения, тем сильнее взаимодействие между соседними группами атомов. Более полярную молекулу можно моделировать цепью из более длинных сегментов, менее полярную — цепью из более коротких сегментов.

Таким образом, более жесткая цепь характеризуется большей длиной сегмента. Более гибкая макромолекула полиэтилена характеризуется меньшей длиной сегмента, чем более жесткая молекула поливинилхлорида.

В разных элементарных актах теплового движения перемещаются отрезки цепи разной длины. Очевидно, что понятие сегмент является условным. Физических границ между сегментами в макромолекуле нет. Однако из-за особенностей теплового движения, отмеченных выше, удобно представлять макромолекулу состоящей из ряда сегментов, свободно соединенных друг с другом. Пользуются при этом усредненной величиной сегмента, который называют *среднестатистическим сегментом*.

Макромолекула каждого полимера характеризуется определенной среднестатистической конформацией (которая определяется интенсивностью теплового движения, позволяющего преодолевать потенциальный барьер вращения), а также гибкостью (которая, в свою очередь, характеризуется величиной статистического сегмента). Среднеквадратичное расстояние между концами цепи зависит от ее гибкости: чем больше гибкость (меньше барьер вращения, короче статистический сегмент), тем меньше это расстояние.

Известно, что любая низкомолекулярная жидкость неоднородна по плотности, в ней существуют так называемые флуктуации плотности. Рассеяние света чистыми жидкостями обусловлено именно наличием флуктуаций плотности, как это хорошо известно из курса физики. Флуктуации плотности возникают благодаря наличию значительных по величине сил межмолекулярного взаимодействия. Силы межмолекулярного взаимодействия могут оказаться столь значительными, что даже в неполярных низкомолекулярных жидкостях в отдельных микрообъемах молекулы укладываются упорядоченно. Микрообъемы, в которых этот порядок сохраняется, малы, поэтому и порядок в расположении молекул называется ближним порядком; он быстро нарушается и переходит в структуру неупорядоченного расположения молекул. Чем больше микрообъемы, где сохраняется ближний порядок, чем совершеннее укладка

молекул в этом микрообъеме, тем больше размер флуктуаций плотности, тем более упорядоченной является структура жидкости, которую можно также назвать *надмолекулярной структурой*.

Молекулы, имеющие удлинненную форму, укладываются, образуя более совершенные элементы ближнего порядка, чем молекулы с центральной симметрией. Молекулы полярные, а тем более несущие заряды (диполи), укладываются более совершенным образом, чем молекулы неполярные. Жидкости, состоящие из полярных анизометричных (удлинненных) молекул, могут образовывать жидко-кристаллические структуры. Таков, например, жидко-кристаллический *п*-азоксифенетол.

Флуктуации плотности в низкомолекулярных жидкостях динамичны: они непрерывно распадаются и создаются вновь. Время жизни их составляет 10^{-8} — 10^{-10} с.

Полимерные молекулы, несмотря на высокую степень анизометричности, не похожи на жесткие стержни, которые, очевидно, могли бы укладываться параллельно друг другу, подобно спичкам в коробке. Сейчас доказано, что не только изолированная макромолекула, но и макромолекула, находящаяся в массе полимера, имеет свернутую клубкообразную конформацию, подобно той, что изображена на рис. 7.3. Но тем не менее структура полимера не похожа на структуру войлока, в котором волокна перепутаны совершенно хаотически.

Из рис. 7.3 видно, что отдельные участки макромолекулы изогнуты незначительно и выглядят, как отрезки прямых. Если рядом поместить другой и третий молекулярный клубок, то, очевидно, можно создать условия для того, чтобы относительно прямолинейные участки макромолекул сблизилась и образовали упорядоченный микрообъем с параллельной укладкой частей (сегментов) макромолекул. Очевидно, что параллельность укладки относительная, она быстро нарушается с расстоянием, т. е. указанное упорядочение в расположении частей макромолекул является упорядочением ближнего порядка. Размеры областей ближнего порядка составляют в разных полимерах 2—15 нм.

Мы отмечали выше, что макромолекулярный клубок в изолированном состоянии «почти пустой» — в нем только 1—3% объема занимает полимер. В массе полимера свободный объем внутри молекулярного клубка занимают элементы соседних молекул. Возникает довольно своеобразная надмолекулярная структура полимера: макромолекулы в нем хаотически перепутаны, но при этом в основном сохраняют форму клубков, в то же время части макромолекул — их сегменты — образуют структуру, подобную структуре низкомолекулярной жидкости с наличием довольно протяженных микрообъемов ближнего порядка. Высокая гибкость макромолекул обеспечивает не только определенную надмолекулярную структуру, но и достаточную среднюю плотность упаковки сегментов, малый свободный объем, так что полимер, подобно низкомолекуляр-

ной жидкости, имеет совершенно незначительную объемную сжимаемость.

Принципиально важным признаком, отличающим надмолекулярную структуру полимера от надмолекулярной структуры жидкости, является взаимосвязанность всех флуктуаций плотности. Это обусловлено тем, что одна и та же макромолекула проходит через несколько уплотненных микрообъемов. Такие молекулы называют проходными. Ассоциация сегментов в микрообъеме обеспечивает повышенное межмолекулярное взаимодействие и сегменты оказы-

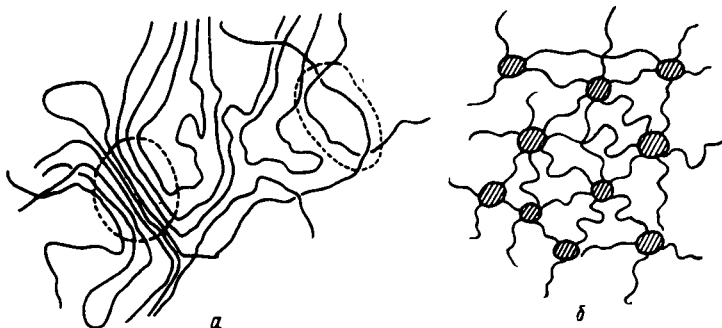


Рис. 7.5. Схематическое изображение строения флуктуационной сетки. Узлы сетки:

а — ассоциат с параллельной укладкой сегментов и узел зацепления (пунктир); б — сетка с проходными молекулами, связывающими узлы между собой

ваются как бы «склеенными» друг с другом. Возникает своеобразная пространственная сетка, узлы которой образованы межмолекулярными связями в ассоциатах. Наряду с ассоциатами существуют и другие узлы пространственной сетки, образованные переплетением макромолекул, которое неизбежно, если длина молекул значительна. Под действием теплового движения, и особенно при одновременном действии механического напряжения, узлы сетки могут распадаться в одном месте и возникать в другом. Поэтому описанный выше характерный тип надмолекулярной структуры полимера называют *флуктуационной сеткой* (рис. 7.5).

Существует очень мало количественных данных, характеризующих параметры структуры флуктуационной сетки. Приблизительно можно сделать следующую полуколичественную оценку: в неполярном эластомере при комнатной температуре время оседлой жизни сегмента, не входящего в состав узла сетки, составляет 10^{-6} — 10^{-4} с; по прошествии этого времени сегмент перемещается в очередном элементарном акте теплового движения; время оседлой жизни сегмента, входящего в состав узла сетки (ассоциат или зацепление), составляет 10 — 10^4 с, т. е. достигает почти 3 ч. Для сравнения укажем, что время распада химических связей, как по-

казывает расчет, составляет от 200 дней до 50 лет в зависимости от типа связи.

Изложенные выше представления о характере надмолекулярных структур в аморфных полимерах являются предположительными, приближенными, в том числе и представления о строении узлов флуктуационной сетки. Однако они достаточны для понимания того, как формируются закономерности механических свойств полимера.

7.2. Механизм возникновения больших деформаций. Физические состояния

Цепное строение макромолекул и наличие флуктуационной сетки обуславливают наиболее фундаментальную особенность механического поведения полимеров — *вязкоэластичность*.

При приложении к полимеру внешней деформирующей силы деформация развивается в зависимости от времени действия этой силы. В начале действия силы перемещаются сегменты, не входящие в состав узлов сетки. Это подтверждается приведенными выше значениями времени оседлой жизни сегментов, не входящих в узлы сетки (малые доли секунды). В результате перемещения этих «свободных» сегментов клубкообразная форма макромолекул, характерная для исходного равновесного состояния, искажается, макромолекулярные клубки оказываются вытянутыми в направлении действия силы. Время оседлой жизни «связанных» сегментов, т. е. входящих в узлы сетки, более велико; это значит, что они вначале не распадаются и целостность структуры флуктуационной сетки сохраняется. Если снять деформирующую силу, то сегменты возвратятся в исходное состояние. Таким образом деформация, возникающая при малом времени действия силы, оказывается обратимой. Это *эластическая деформация*.

Если деформирующую силу не снимать, то через определенное время начнется распад узлов сетки и перемещение «связанных» сегментов. Перемещение значительного количества свободных и связанных сегментов приведет в конечном счете к перемещению макромолекул относительно друг друга. Так же, как и в низкомолекулярной жидкости, перемещение молекул относительно друг друга обеспечивает необратимую деформацию — *течение*. Таким образом при длительном действии силы в полимере накапливается необратимая или, как ее часто называют, *вязкая деформация*.

Продолжительность оседлой жизни сегментов характеризуется интервалом времен. Это принципиально важно и обусловлено тем, что узлы сетки построены по-разному. Интенсивность взаимодействия сегментов в них различна, поэтому как сегменты, входящие в состав узлов, так и «свободные» сегменты взаимодействуют друг с другом неодинаково. Широкий интервал интенсивностей межмолекулярного взаимодействия как «свободных», так и «связанных»

сегментов приводит к тому, что по времени не существует четкой границы между моментом окончания эластической и начала вязкой деформации. Одновременно с перемещением более прочно связанных «свободных» сегментов начинается распад слабых узлов флуктуационной сетки. Таким образом, деформация полимера является одновременно и эластической и вязкой. Сначала сегменты, а затем и макромолекулы перемещаются в вязкой среде. Такая деформация получила название *вязкоэластической* или *вязкоупругой* *. Второй термин чаще, чем первый, встречается в литературе.

Вязкоупругость в принципе характерна для всех тел. Лед упруго деформируется, что легко заметить иногда даже невооруженным взглядом. Но известно также, что ледники текут, т. е. в течение длительного времени можно заметить вязкую деформацию упругого льда. Вода в отличие от льда — вязкая жидкость, однако тот, кто прыгал в воду, ощутил упругость воды.

Два важных обстоятельства отличают вязкоупругость полимеров от вязкоупругости низкомолекулярных тел. Во-первых, масштаб времени. Для обнаружения упругости воды нужна очень большая скорость действия силы, для обнаружения вязкой деформации льда нужно очень большое время. Полимеры обнаруживают вязкоупругую деформацию при обычных временах действия силы. Во-вторых, масштаб упругой деформации. Упругая деформация до разрушения в низкомолекулярных телах составляет доли процента или несколько процентов. В полимерах упругая (эластическая) деформация может составлять десятки, сотни, а то и тысячи процентов. Условия проявления такой большой упругой деформации мы разберем ниже.

Наличие барьера вращения вокруг простой связи в главной цепи макромолекулы и существование узлов флуктуационной сетки в массе полимера предполагает ряд особенностей в характере зависимости механических свойств полимера от температуры. Эти особенности определяются тем, что при изменении температуры меняется соотношение между величиной барьера вращения или прочностью связи в узлах флуктуационной сетки и величиной флуктуаций тепловой энергии. При малой величине флуктуаций тепловой энергии (низкая температура) барьер вращения может оказаться непреодолимым и макромолекула потеряет способность к деформации. Этому, конечно, способствует и увеличение прочности узлов флуктуационной сетки при снижении температуры. Изучение зависимости механических свойств от температуры или, иначе говоря, получение термомеханической зависимости или термо-

* Как эластическая, так и упругая деформация являются видами обратимой деформации. Первое понятие чаще применяют для характеристики больших обратимых деформаций в полимерах (десятки и сотни процентов), а второе — для малых обратимых деформаций твердых тел (доли процента или несколько процентов). Это деление условно: в английском языке, например, обоим понятиям соответствует единый термин *elastic*.

механической кривой отвечает не только на вопрос о свойствах полимера при данной температуре, но и дает возможность проанализировать структуру полимера, гибкость его макромолекул. Чем более гибки макромолекулы, тем меньше взаимодействие в узлах флуктуационной сетки, тем до более низкой температуры полимер остается эластичным.

Термомеханическую кривую удобно получить в форме зависимости деформируемости полимера от температуры. Вырежем из полимера кубик, измерим его, поместим в термостат при определенной температуре T_1 и подействуем грузом P . Пусть время воздействия груза будет, например, 10 с. Измерим высоту кубика под грузом и рассчитаем деформацию полимера ε_1 при температуре T_1 .

Нагреем образец до температуры T_2 и снова на 10 с нагрузим его тем же грузом P . Измерим деформацию ε_2 при более высокой температуре T_2 . Продолжим эту процедуру далее и получим ряд значений $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \varepsilon_4$ и т. д. при соответствующих температурах T_1, T_2, T_3, T_4 и т. д. По этим экспериментальным данным можно построить термомеханическую кривую (рис. 7.6).

При низкой температуре деформация мала. Она мало увеличивается с температурой. Аморфный полимер ведет себя при низких температурах как стекло. Мы говорим, что полимер находится в *стеклообразном состоянии*. Если нагрузки при определении термомеханической кривой невелики и не превышают 0,1 МПа, то деформация составляет доли процента от первоначальной высоты образца. Такая малая деформация характерна и для многих низкомолекулярных твердых тел. В случае полимеров она служит надежным указанием на то, что под действием приложенного напряжения сегменты макромолекул не перемещаются, а следовательно, макромолекулы не меняют форму статистических клубков.

Начиная с некоторой температуры, называемой *температурой стеклования* T_g , деформация начинает увеличиваться и наконец достигает нескольких десятков, а при снятии кривой в режиме растяжения — и сотен процентов. При дальнейшем нагревании деформация снова мало зависит от температуры, что на кривой выражается наличием протяженного плато. Промежуточная область температур между температурой стеклования и температурой выхода на плато носит название *переходной области*. Полимер при этом деформируется «вяло»: он перестал быть стеклообразным жест-

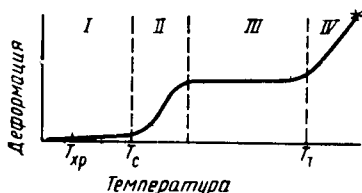


Рис. 7.6. Термомеханическая кривая аморфного полимера:

I — область стеклообразного состояния; *II* — переходная область; *III* — область высокоэластического состояния; *IV* — область вязкотекучего состояния;

$T_{хр}$ — температура хрупкости; T_g — температура стеклования; $T_{ж}$ — температура текучести; звездочкой отмечена точка начала термодеструкции

ким телом и не стал еще эластичным, как хорошая резина. Его механическое поведение напоминает поведение при изгибе полоски натуральной кожи или линолеума, которые, будучи изогнутыми, медленно возвращаются в исходное положение.

При температуре выхода на плато полимер переходит в *развитое высокоэластическое состояние*. Он легко деформируется при действии силы и быстро возвращается в исходное положение после снятия нагрузки. Большое значение деформации (до сотен процентов) и самопроизвольное сокращение полимера после снятия нагрузки указывают на перемещение сегментов под действием силы, а также на разрушение узлов флуктуационной сетки и возникновение новых, менее напряженных узлов в другом месте. Такая деформация непременно связана с изменением формы макромолекулярных статистических клубков и поэтому называется *высокоэластической деформацией*, а полимер во всем интервале температур, ограниченном плато на термомеханической кривой, находится в *высокоэластическом состоянии*.

Высокоэластическая деформация, величина которой определяется изменением формы макромолекулярных клубков, мало зависит от температуры. По этой причине рост деформации под действием той же силы и за тот же промежуток времени, как определено выше, может быть обусловлен только развитием нового типа деформации — *деформации вязкого течения*. Этот вид деформации является результатом значительных смещений сегментов относительно положения равновесия, что приводит к перемещению молекулярных клубков относительно друг друга. Температура, при которой в полимере обнаруживается заметная деформация вязкого течения, приводящая к появлению изгиба на термомеханической кривой, называется *температурой текучести*. Выше температуры текучести полимер находится в *вязкотекучем состоянии*.

Если при снятии термомеханической кривой не происходит термодеструкция полимера, то при медленном охлаждении можно воспроизвести термомеханическую кривую: образец переходит сначала в высокоэластическое, а затем в стеклообразное состояние (стеклется). Очень важно то, что при температуре ниже температуры стеклования полимер, как правило, сохраняет некоторый комплекс свойств, присущий только полимерам. Мы говорим, что полимер застекловался, но он не стал хрупким, как обычное силикатное (оконное) стекло. Лист органического стекла (полиметилметакрилат, плексиглас) можно бросить на пол, и он не разобьется вдребезги. И все-таки стеклообразный полимер можно охладить до такой температуры, когда он будет легко разбиваться при ударе. Такая температура носит название *температуры хрупкости* $T_{\text{хр}}$. На термомеханической кривой она не проявляется в виде какой-либо характерной точки. Методы определения температуры хрупкости всегда так или иначе связаны с разрушением образца.

Наиболее важное значение термомеханической кривой состоит не в том, чтобы охарактеризовать уровень механических свойств полимера, а в том, чтобы определить температурные пределы существования стеклообразного, высокоэластического и вязкотекучего состояния. Эти три состояния называют *физическими* или *релаксационными состояниями*.

Каждое физическое состояние полимера имеет определенное значение для его переработки или применения. Если область $T_c - T_{xp}$ является достаточно протяженной и включает комнатную температуру, то скорее всего этот полимер найдет применение как пластмасса. Если комнатная температура совпадает с областью $T_g - T_c$, то скорее всего этот полимер найдет применение в качестве эластомера. Такой подход к оценке применимости полимеров в качестве пластмассы или в качестве каучука является очень условным. Существенно здесь то, что никаких принципиальных различий между пластмассами и каучуками нет, за исключением того, что для первых температура стеклования оказывается, как правило, выше, а для вторых ниже комнатной.

Вязкотекучее состояние важно при переработке полимеров. Чем ниже T_g , тем легче перерабатывать полимер, потому, что температура переработки оказывается в области сильно развитой текучести. Если температура переработки близка к T_g и полимер при формировании сохраняет эластичность, то ему трудно придать форму. Так, можно запрессовать шар из упругого полимера в кубическую полость пресс-формы и охладить до температуры ниже T_c . После раскрытия пресс-формы полимер сохранит вид куба, но форма эта неустойчива: при нагреве куба выше T_c он снова принимает форму шара.

Выше мы говорили об аморфных полимерах. Если полимер состоит из макромолекул с регулярной структурой, то ближний порядок в расположении сегментов может при определенной температуре (температура кристаллизации) и за определенный период времени перейти в дальний порядок. Возникнет кристаллическая структура. В дальнейшем мы более подробно познакомимся с особенностями кристаллизации полимеров. Отметим, что полимер не может закристаллизоваться на 100%, как это происходит с низкомолекулярными веществами. Вследствие значительной перепутанности макромолекулярных клубков часть сегментов не может участвовать в построении кристалла по чисто стерическим причинам (рис. 7.7). Степень кристалличности полимеров колеблется поэтому в широких пределах от 30 до 80%. В очень регулярных полимерах содержание кристаллической части может достигать 90—95%.

Вследствие перепутанности макромолекулярных клубков все кристаллические микрообласти связаны друг с другом проходными макромолекулами (см. рис. 7.7). Такая структура оказывается достаточно жесткой и малодеформируемой даже тогда, когда степень кристалличности полимера только 30—35%. Полимер при

этом обнаруживает свойства типичной пластмассы, даже если его температура стеклования ниже комнатной. Таков полиэтилен — типичная пластмасса. У него T_c достигает -70°C , а температура

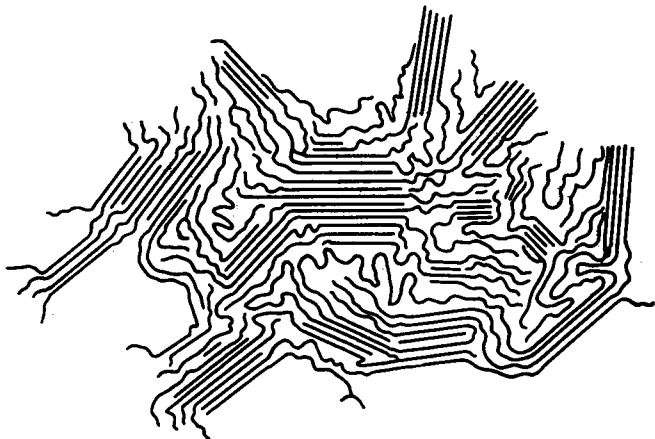


Рис. 7.7. Упрощенная модель возникновения кристаллитов в массе полимера

плавления кристаллов $T_{пл} = +110 \div 135^\circ$. На рис. 7.8 приведены виды термомеханических кривых кристаллического полимера, который может переходить при плавлении либо в вязкотекучее, либо в высокоэластическое состояние.

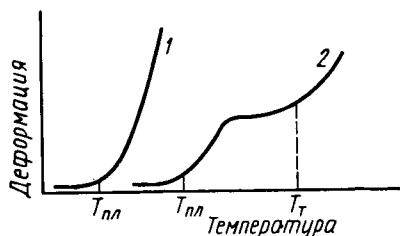


Рис. 7.8. Виды термомеханических кривых кристаллического полимера:

1 — $T_g < T_{пл}$, после плавления полимер сразу переходит в вязкотекучее состояние; 2 — $T_g > T_{пл} > T_c$, после плавления полимер переходит в высокоэластическое состояние

Если полимер находится в стеклообразном или высокоэластическом состоянии, то он, очевидно, под действием силы тяжести может сохранять форму, и поэтому мы говорим, что полимер находится в твердом агрегатном состоянии. Если полимер находится в вязкотекучем состоянии, то под действием силы тяжести он не сохраняет форму (медленно растекается), что соответствует жидкому агрегатному состоянию. Газообразное состояние для полимеров неизвестно в силу большой длины макромолекул.

Теплота «испарения» макромолекул,

т. е. энергия межмолекулярного взаимодействия, настолько велика, что превышает энергию разрыва углерод-углеродных связей в основной цепи молекулы. Легче осуществить термодеструкцию полимера, чем превратить его в газ.

Поскольку полимер не может испаряться, то вместо термина «теплота испарения» для характеристики межмолекулярного взаимодействия для полимеров применяют термин *энергия когезии* E (МДж/м³). По ряду причин удобнее пользоваться величиной $\delta = \sqrt{E}$ (МДж/м³)^{1/2}, которая называется *параметром растворимости*. Как энергия когезии, так и параметр растворимости являются мерой полярности полимера: чем более полярен полимер, тем больше значения E и δ (см. табл. 6.1).

Итак, большая длина цепных макромолекул приводит к появлению у них гибкости. Гибкость ограничена взаимодействием атомов и атомных групп, связанных с основной цепью. Это взаимодействие ограничивает свободу вращения вокруг углерод-углеродных связей в макромолекуле. Чем больше взаимодействие, тем выше барьер вращения и тем меньше гибкость макромолекулы. Гибкость макромолекул проявляется в характерной для полимеров зависимости свойств от температуры и обуславливает существование трех физических состояний полимера и особенности его кристаллической структуры. Наличие двух основных элементов структуры — макромолекул и их сегментов — обуславливает особенности надмолекулярной структуры и, в частности, существование флуктуационной сетки. Все это вместе делает для полимера наиболее типичной не чисто упругую или чисто вязкую (необратимую) деформацию, а деформацию вязкоупругую.

ГЛАВА 8

Термодинамика высокоэластической деформации

С общих позиций термодинамики проанализируем вид зависимости напряжения от деформации полимеров. Это необходимо сделать потому, что полимеры способны к большим обратимым деформациям, что отличает их от многих других хорошо изученных тел. Описание вида зависимости напряжения от деформации на основе законов термодинамики поможет глубже понять природу больших обратимых деформаций в полимерах.

8.1. Способы выражения напряжений и деформаций

Известно, что под действием силы P в образце (например, стержне) поперечным сечением S м² возникает напряжение f Н/м². Если образец способен удлиняться без разрушения в λ раз, то значит в λ раз уменьшается его поперечное сечение. Это, в свою очередь, в λ раз увеличит действующее напряжение при той же приложенной извне силе. Поэтому при больших деформациях различают напряжение, рассчитанное на исходное сечение f , и напряжение, рассчитанное на истинное сечение $\sigma = f\lambda$.

Если первоначальная длина образца l_0 , а после деформации l , то мы говорим, что он удлинился в $\lambda = l/l_0$ раз, или что после деформации он имеет относительную длину λ . Относительную деформацию выражают как прирост длины $\epsilon = \Delta l/l_0$. Иногда относительную деформацию выражают в процентах $\epsilon = 0,10$, или $\epsilon = 10\%$. При больших деформациях проблема усложняется. В самом деле, если образец имел длину 1 см и удлинился на 1 см, то относительная деформация $\epsilon = 1/1 = 1$, или 100%. Если теперь образец удлинился еще на 1 см, то добавившееся относительное удлинение по отношению к прежней длине (1 см) составит тоже 100%, а по отноше-

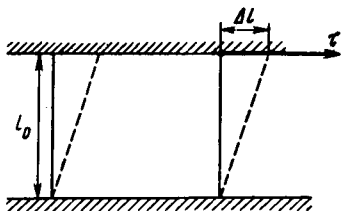


Рис. 8.1. Деформация сдвига тела, заключенного между двумя параллельными плоскостями

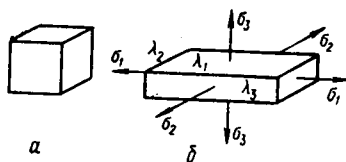


Рис. 8.2. Схематическое изображение трехмерной деформации:
а — образец до деформации; б — после деформации

нию к длине перед этим последним растяжением (2 см) — только $1/2 = 50\%$. Это указывает на необходимость различать относительное удлинение $\epsilon = \Delta l/l_0$ и $\epsilon = \Delta l/l$, где l — длина образца, меняющаяся в процессе деформации. При удлинениях менее 10% оба способа выражения относительной деформации дают практически одинаковые результаты.

На рис. 8.1 показана схема деформации сдвига. Нижняя ограничивающая поверхность не перемещается, верхняя, площадью A м², смещается на Δl . Если деформируемое тело, заключенное между пластинами, имеет толщину l_0 , то напряжение сдвига может быть рассчитано как $\tau = P/A$, а относительная деформация сдвига $\gamma = \Delta l/l_0$. Видно, что при одном и том же смещении относительная деформация тем больше, чем меньше зазор между ограничивающими поверхностями.

На рис. 8.2 показана схема более общего случая деформации, когда силы σ_1 , σ_2 и σ_3 действуют в трех взаимно перпендикулярных направлениях, обеспечивая относительные удлинения соответственно λ_1 , λ_2 , λ_3 . Если $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3$, получим случай всестороннего растяжения или сжатия. Относительная деформация растяжения (сжатия) измеряется здесь как относительное изменение объема $\Delta V/V_0$. А действующее напряжение (одинаковое на всех гранях) рассчитывается как отношение действующей силы к площади. Даже при

очень большом всестороннем давлении сжимаемость полимеров незначительна, как и обычных низкомолекулярных жидкостей:

В соответствии с законом Гука $\sigma = E\varepsilon$, где E — модуль растяжения (модуль Юнга). Если деформация строго пропорциональна напряжению, то модуль E есть коэффициент пропорциональности и имеет для данного материала единственное значение. На рис. 8.3 показана типичная кривая деформации эластичного полимера. Пропорциональность между σ и ε отсутствует. Поэтому модуль определяют как тангенс угла наклона касательной к кривой, проведенной из начала координат. Это начальный, или условно-мгновенный, модуль. Формально можно определить модуль для данного образца при любой деформации как производную напряжения по деформации $E = d\sigma/d\varepsilon$.

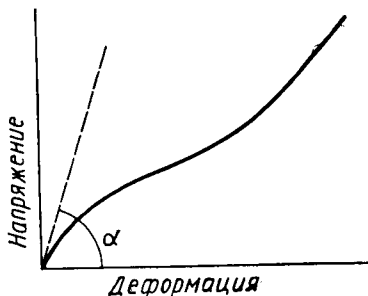


Рис. 8.3. Кривая напряжение — деформация эластомера:
 E — модуль растяжения; $\operatorname{tg} \alpha = E$

В зависимости от вида деформации различают модуль растяжения (сжатия) E , сдвига G или всестороннего сжатия (растяжения) M .

8.2. Изменение термодинамических параметров при деформации

Перейдем к термодинамическому анализу процесса деформации полимера, находящегося в высокоэластическом состоянии, — эластомера. Пусть эластомер длиной l_0 под действием напряжения f удлинился на величину dl . Исключим явления вязкоупругости, обеспечивая действующему напряжению достаточное время для достижения равновесной в данных условиях деформации.

Эластомеры практически не меняют объема при деформации, поэтому работа деформации образца dA обусловлена только действием приложенной силы

$$dA = f dl. \quad (8.1)$$

Согласно первому закону термодинамики

$$dU = dQ + dA, \quad (8.2)$$

т. е. внутренняя энергия складывается из теплоты, подведенной к системе, и работы, совершенной над системой. Для нашего случая деформации образца

$$dU = f dl + dQ. \quad (8.3)$$

Известно также, что для равновесного процесса $dQ = TdS$, поэтому

$$dU = f dl + T dS. \quad (8.4)$$

Согласно второму закону термодинамики внутренняя энергия системы складывается из свободной dF и связанной TdS :

$$dU = dF + T dS. \quad (8.5)$$

Подставляя (8.4) в (8.5), получим

$$dF = f dl. \quad (8.6)$$

При постоянных температуре и объеме образца

$$f = \left(\frac{\partial F}{\partial l} \right)_{T,V}. \quad (8.7)$$

Выражение (8.7) раскрывает физический смысл деформирующей силы: она равна изменению свободной энергии системы в расчете на единицу удлинения. Определив значение dF из (8.5) и подставив его в (8.7), получим общее выражение для изменения термодинамических параметров эластомера в процессе деформации:

$$f = \left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_{T,V} - T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_{T,V} \quad (8.8)$$

или

$$f = f_U + f_S.$$

Пространственно-сшитые (сетчатые) эластомеры с малой частотой сетки при температуре существенно выше T_c ведут себя как идеальные эластомеры, в которых $f_U = 0$. В идеальном эластомере возникающее при деформации напряжение обусловлено только изменением энтропии. Изменение энтропии происходит за счет выпрямления молекулярных клубков, когда структура эластомера становится более ориентированной. Возникновение ориентации означает уменьшение беспорядка в системе, т. е. уменьшение энтропии:

$$f = -T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_{T,V}. \quad (8.9)$$

При изотермическом сжатии газа, свойства которого близки к свойствам идеального, давление также меняется только за счет изменения энтропии:

$$p = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T. \quad (8.10)$$

Мы говорим поэтому, что упругость эластомера имеет газовую природу: в идеальном эластомере напряжение при деформации

обусловлено только изменением порядка в расположении сегментов (т. е. частей) макромолекул, а в идеальном газе — только изменением порядка в расположении молекул.

Очевидно, что при малой деформации идеального кристалла, когда кристаллическая структура не нарушается, напряжение возникает только за счет изменения межатомных расстояний кристаллической решетки, и тогда для идеального кристалла

$$f = \left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_T. \quad (8.11)$$

Получив экспериментально в равновесных условиях деформации зависимость напряжения от температуры при разных удлинениях, можно из уравнения (8.8) рассчитать вклад изменения свободной

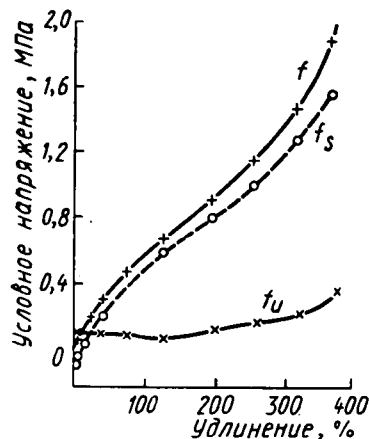


Рис. 8.4. Кривая напряжение — деформация, снятая в равновесных условиях (f), и изменение при этом энтропийной (f_s) и энергетической (f_u) составляющих:

образец — вулканизат натурального каучука

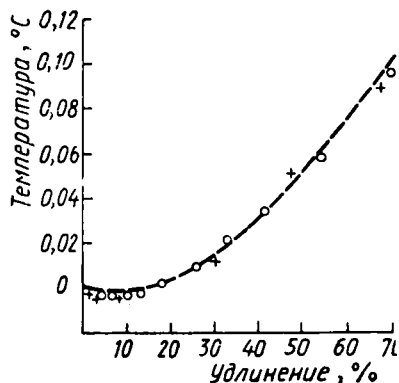


Рис. 8.5. Изменение температуры натурального каучука в процессе деформирования

энергии и энтропии в величину напряжения реального эластомера. Оказывается, что в пространственно-сшитых ненаполненных эластомерах при комнатной температуре изменение внутренней энергии ответственно лишь за 5—15% действующего напряжения при средних значениях удлинения. Вклад этот зависит от удлинения (рис. 8.4). Видно, что при малых удлинениях, когда энтропия меняется незначительно, вклад внутренней энергии велик, однако в широком диапазоне удлинений величина действующего напряжения, естественно, обусловлена главным образом изменением энтропии.

Чем ближе температура к температуре стеклования, т. е. чем больше эластомер по свойствам напоминает пластмассу, тем больше роль энергетической составляющей f_v , больше ее доля в общей величине силы (f_v/f). Это видно на примере пространственно-сшитого полигексилметакрилата, имеющего $T_c \approx -3^\circ\text{C}$:

t°, C	30	50	80	100
f_v/f	0,97	0,65	0,41	0,26

При 100°C полигексилметакрилат ведет себя как обычный эластомер, а при 30°C свойства его близки к свойствам пластмассы.

Правильность выводов, сделанных выше на основе термодинамического рассмотрения процесса деформации эластомера, подтверждается измерением сопутствующих тепловых эффектов.

Если стальной стержень с висящим на нем грузом нагреть, то стержень удлинится. Кроме обычного теплового расширения проявится ослабление взаимодействия атомов в кристаллической решетке и упругость стали, удерживающей груз, уменьшится. Если нагреть газ под нагруженным поршнем, то поршень начнет поднимать груз, т. е. упругость газа увеличится. Еще в начале прошлого столетия Гух наблюдал сокращение нагруженной полоски эластомера (рост упругости) при нагревании. Эффект оказался обратимым. Впоследствии Джоуль в своих знаменитых опытах по определению механического эквивалента теплоты подтвердил сокращение нагруженной полоски эластомера при нагревании и провел ряд количественных измерений, пример которых приведен на рис. 8.5. В адиабатическом режиме растяжения (как в этом опыте) энтропия системы не меняется, и поэтому меняется температура, как менялось бы количество теплоты в системе с теплоемкостью c_v в изотермическом процессе:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_s = \frac{1}{c_v} \left(\frac{\partial Q}{\partial l}\right)_T. \quad (8.12)$$

Некоторое снижение температуры при растяжении в начальной стадии (рис. 8.5) согласуется с большим вкладом изменения внутренней энергии при малом удлинении эластомера, как это показано на рис. 8.4. При больших деформациях температура растёт, что указывает на выделение теплоты при растяжении.

При удлинении свыше 300% могут происходить процессы кристаллизации, что приведет к значительному тепловыделению. Так, при растяжении кристаллизующегося натурального каучука температура повышается на 14° , а у некристаллизующегося сополимера бутадиена и нитрила акриловой кислоты — всего на 2° . Эффект кристаллизации в натуральном каучуке легко заметить, приложив растянутую полоску каучука к губам и ощутив повышение в ней температуры.

8.3. Статистическая термодинамика гибких макромолекул

В истории развития физикохимии полимеров самым крупным достижением является безусловно создание представлений о существовании длинных цепных макромолекул, обладающих гибкостью. Именно эти представления позволили применить к анализу деформационных свойств эластомеров законы статистической термодинамики и благодаря этому установить количественную связь между структурой макромолекулярного клубка и механическими свойствами полимера. Установление наиболее простой зависимости возможно лишь для идеально-упругого эластомера, для которого значение f_U пренебрежимо мало и деформация осуществляется настолько медленно, что каждый раз успевает возникнуть равновесное значение деформации при данной величине действующего напряжения.

На рис. 8.5 показана форма рыхло свернутого молекулярного клубка. Среднеквадратичное расстояние между концами макромолекулы $(r^2)^{1/2}$ определится тем, что макромолекула данной конфигурации в результате теплового движения принимает множество различных форм с разными значениями r , которые могут быть как больше, так и меньше $(r^2)^{1/2}$.

Можно для упрощения не учитывать наличие заторможенного вращения, считать, что вращение вокруг простой связи свободно. Тогда при большом числе n звеньев С—С в цепи среднеквадратичное расстояние между концами определится выражением

$$\overline{r^2} = nl^2 \frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha}, \quad (8.13)$$

где l — длина звена, а $\alpha = 180^\circ - \varphi$ (φ — валентный угол, равный для молекулы полиэтилена $109,5^\circ$). Зная $\cos \alpha$, можно упростить формулу (8.13):

$$(r^2)^{1/2} = l \sqrt{2n}. \quad (8.14)$$

Видно, что среднеквадратичное расстояние между концами цепи в молекулярном клубке пропорционально корню квадратному из длины цепи, т. е. корню квадратному из молекулярной массы. Это подтверждается и экспериментальными данными по определению размеров клубков.

Можно еще более упростить модель макромолекулы, считая, что валентный угол не сохраняется, а звенья цепи соединены как бы шаровыми шарнирами без трения. Такая цепь называется свободносочлененной; она более гибкая, чем при наличии валентного угла и ее размеры, например, для полиэтилена в $\sqrt{3}$ раз меньше, чем у цепи с фиксированным валентным углом.

Для статистических расчетов принимают наиболее простую модель свободносочлененной цепи. Чтобы учесть заторможенность вращения, вводят понятие сегмента, принимая сегмент как жест-

кий элемент структуры, а соединения между сегментами свободно-сочлененными. Тогда можно подобрать такую длину сегмента l или такое их число n , чтобы при данной общей длине цепи расстояние между ее концами было бы таким же, как для реальной макромолекулы. Такую цепь называют *эквивалентной*. Например, в эквивалентной цепи полиэтилена длина сегмента составляет 1,5 мономерной единицы, а в цепи *цис*-полиизопрена — 0,77 мономерной единицы.

Статистически задача сводится к тому, чтобы найти кривую распределения значений r по отношению к среднеквадратичному значению $(r^2)^{1/2}$. Очевидно, что равновероятны значения r как большие, так и меньшие $(r^2)^{1/2}$. Подобного рода задача решена, например, в теории ошибок, когда кривая распределения значений параметра, колеблющегося вокруг некоторой средней величины, может быть описана функцией Гаусса (закон нормального распределения).

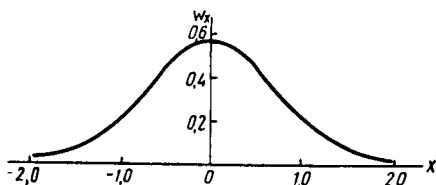


Рис. 8.6. Вид функции распределения, описываемый уравнением (8.15)

распределения значений r по отношению к среднеквадратичному значению $(r^2)^{1/2}$. Очевидно, что равновероятны значения r как большие, так и меньшие $(r^2)^{1/2}$. Подобного рода задача решена, например, в теории ошибок, когда кривая распределения значений параметра, колеблющегося вокруг некоторой средней величины, может

быть описана функцией Гаусса (закон нормального распределения).

Пусть каждой длине радиуса-вектора, соединяющего концы макромолекулы, соответствует определенное значение вероятности возникновения данной конформации. Тогда каждому значению радиуса-вектора r будет соответствовать определенная вероятность W_r . Зависимость W_r от r описывается функцией Гаусса:

$$W_r = \frac{b^3}{\pi^{3/4}} e^{-b^2 r^2}, \quad (8.15)$$

где b — константа, принимающая разные значения в зависимости от системы, к которой применяют формулу (8.15). Для свободно-сочлененной цепи

$$b^2 = \frac{3}{2} \frac{1}{nl^2}.$$

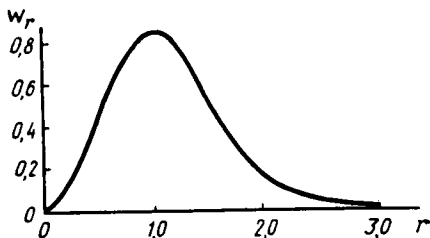
На рис. 8.6 показан вид функции распределения, описываемой формулой (8.15). Вместо r взята проекция радиуса-вектора на ось x ; определяется соответствующая направлению оси x доля вероятности W_x . Значение вероятности, рассчитанное по формуле (8.15), относится к единице объема и называется поэтому *плотностью вероятности*. Если один конец макромолекулы закреплен, то другой может находиться равновероятно в пределах сферы с радиусом r .

Пусть радиусу-вектору r соответствует плотность вероятности W_r , тогда с увеличением радиуса на dr вероятность новой конформации окажется $W_r dr$. Эта новая величина тем больше, чем боль-

ше объем, заключенный между сферами с радиусом r и $r+dr$. Объем этот приближенно равен $4\pi r^2 dr$. Умножив объем на вероятность W_r , найденную из (8.15), получим

$$W_r dr = \frac{4b^3}{\sqrt{\pi}} r^2 e^{-b^2 r^2} dr. \quad (8.16)$$

Вид кривой зависимости (8.16) приведен на рис. 8.7. Как видно, с ростом расстояния между концами цепи вероятность возникающих конформаций проходит через максимум. Состояния плотно свернутого клубка ($r=0$) и полностью вытянутой цепи ($r \rightarrow \infty$) практически невероятны. Положение максимума определяет наиболее вероятный размер клубка r_0 :



$$r_0 = \frac{1}{b} = \left(\frac{2n}{3} \right)^{1/2} l. \quad (8.17) \quad \text{Рис. 8.7. Вид функции распределения, описываемый уравнением (8.16)}$$

В согласии с формулой (8.14) мы получили, что r пропорционален $\sqrt{2n}$.

8.4. Равновесный модуль эластичности

Энтропия системы может быть рассчитана по формуле Больцмана:

$$S = k \ln W_r. \quad (8.18)$$

Подставляя (8.16) в (8.18), получим значение энтропии изолированной молекулярной цепи:

$$S = c - kb^2 r^2, \quad (8.19)$$

где c — константа. Для идеального эластомера известна зависимость напряжения от изменения энтропии (8.9). Теперь с учетом (8.19) получим

$$f = -T \left(\frac{\partial S}{\partial r} \right)_T = 2kT b^2 r. \quad (8.20)$$

Подставив значение $b=1/r_0$ (8.17) в выражение (8.20), имеем окончательно

$$f = \frac{2kT}{r_0} \frac{r}{r_0}. \quad (8.21)$$

Уравнение (8.21) характеризует зависимость напряжения f от относительной деформации r/r_0 для отдельной макромолекулы. Коэффициент пропорциональности между напряжением и дефор-

мацией, как мы видели выше, является модулем. Таким образом модуль эластичности макромолекулы

$$G = \frac{2kT}{r_0} = \frac{3k}{nl^2} T. \quad (8.22)$$

Мы теперь количественно установили, что модуль эластичности пропорционален абсолютной температуре. В сжатом каучуке (линейное сжатие) сегменты с ростом температуры все интенсивнее стремятся вернуть клубок в наиболее вероятное положение, подобно тому как с ростом температуры увеличивается давление в газе. (Последнее также увеличивается в результате повышения интенсивности теплового движения.) Уравнение (8.22) объясняет сокращение нагруженной полоски резины при нагревании: с ростом температуры растет модуль, а это значит, что увеличивается упругость эластомера.

Зависимость напряжения от деформации (8.21) или выражение для модуля упругости необходимо получить в применении к сетчатому пространственно-сшитому полимеру. Только в пространственно-сшитом полимере можно осуществить равновесную высокоэластическую деформацию, не опасаясь одновременного развития вязкотекучей необратимой деформации.

Будем считать для простоты расчета, что пространственно-сшитый полимер представляет собой совокупность отрезков макромолекул между узлами сшивок, каждая из которых имеет упругость, определяемую модулем G (8.22). Тогда изменение энтропии при деформации можно рассчитать как интегральную сумму изменений энтропии всех отрезков макромолекул в образце эластомера.

Пусть пространственно-сшитый эластомер деформируется совокупностью произвольных и разных по величине сил, действующих в трех взаимно перпендикулярных направлениях. Тогда исходный образец в виде куба с ребром единичной длины превратится в параллелепипед (см. рис. 8.2). Действующие напряжения в каждом направлении соответственно σ_1 , σ_2 , σ_3 , а значения относительной длины λ_1 , λ_2 , λ_3 . Расчет показывает, что общее изменение энтропии образца, состоящего из N отрезков макромолекул

$$\Delta S = -\frac{1}{2} Nk(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3). \quad (8.23)$$

Знак минус указывает на уменьшение энтропии при деформации.

Если внутренняя энергия не меняется и $\Delta U = 0$, то согласно второму закону термодинамики $\Delta F = -T\Delta S$, и тогда работа деформации, равная изменению свободной энергии ΔF в единице объема образца с учетом (8.23), будет равна

$$\Delta F = \frac{1}{2} NkT (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) = \frac{1}{2} G_\infty (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3). \quad (8.24)$$

Индекс ∞ у модуля G означает, что это модуль, определенный в равновесных условиях. Как видно, G_{∞} не зависит от вида эластомера, а зависит только от числа отрезков макромолекул в единице объема и от абсолютной температуры:

$$G_{\infty} = NkT. \quad (8.25)$$

Определяя экспериментально равновесный модуль, можно рассчитать число отрезков макромолекул в единице объема N , которое является мерой частоты (густоты) сетки. Модули растяжения E_{∞} и сдвига G_{∞} связаны простым соотношением $E_{\infty} = 3G_{\infty}$, поэтому

$$E_{\infty} = 3NkT. \quad (8.26)$$

Зависимость деформации от напряжения можно получить из (8.24) для более простых (частных) случаев, чем изображенный на рис. 8.2.

Так, при одноосном растяжении образец в виде куба с длиной ребра, равной 1, удлиняется в λ раз в одном каком-либо направлении. Условимся, что $\lambda_1 = \lambda$. Объем образца не меняется, поэтому поперечное сечение уменьшается в λ раз, а каждая сторона этого квадратного сечения уменьшается в $\sqrt{\lambda}$ раз. Это значит, что $\lambda_2 = \lambda_3 = 1/\sqrt{\lambda}$. С учетом этого уравнение (8.24) можно записать для случая одноосного растяжения:

$$\sigma = G \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) \quad (8.27)$$

для истинного напряжения и

$$f = G \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (8.28)$$

для напряжения, рассчитанного на первоначальное сечение недеформированного образца.

Статистическая теория высокоэластической деформации описывает экспериментальную кривую напряжение—деформация в пределах деформации не более 50% (рис. 8.8). Ограниченное совпадение теории и эксперимента обусловлено как несовершенством пространственной сетки (дефектами структуры) так и несовершенством теории, не позволяющей количественно описать зависимость

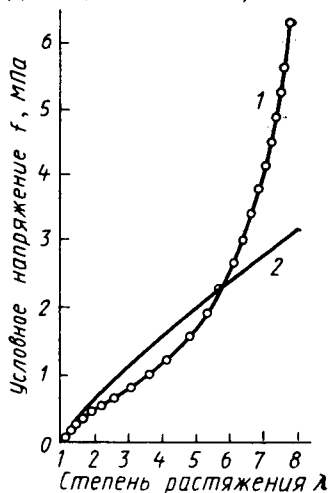


Рис. 8.8. Сравнение экспериментальной (1) и теоретической (2) кривой, построенной по уравнению (8.28)

ΔF от λ (8.24) при больших λ и не учитывающей заторможенность внутримолекулярного вращения.

Статистическая теория имеет принципиальное значение для понимания молекулярного механизма проявления высокоэластичности.

Экспериментальные данные можно хорошо описать и менее строгими теориями, даже более удобными для определения густоты сетки.

Согласно теории Бартенева

$$\sigma_{\infty} = G_{\infty} (\lambda - 1) \text{ или } \sigma_{\infty} = G_{\infty} \varepsilon. \quad (8.29)$$

Эта зависимость в ряде случаев является линейной до 200%-ной деформации. Задавая разные ε и получая равновесные значения σ_{∞} , находим G_{∞} по графику $\sigma_{\infty} - \varepsilon$.

Согласно теории Муни

$$\begin{aligned} \sigma_{\infty} &= 2C_1 \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) + 2C_2 \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right), \\ f_{\infty} &= 2C_1 \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) + 2C_2 \left(1 - \frac{1}{\lambda^3} \right), \end{aligned} \quad (8.30)$$

где C_1 и C_2 — константы. Сравнивая (8.30) с (8.27) и (8.28), получим $G_{\infty} = 2C_1$. Константа C_2 характеризует отклонения от статистической теории.

Уравнение (8.30) можно преобразовать:

$$\frac{f_{\infty}}{2(\lambda - \lambda^{-2})} = C_1 + C_2 \frac{1}{\lambda}. \quad (8.31)$$

Видно, что уравнение Муни дает линейную зависимость между $f_{\infty} / \left[2 \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \right]$ и $1/\lambda$, что позволяет путем экстраполяции найти C_1 , а отсюда и частоту сетки, а по наклону прямой (8.31) найти C_2 и оценить количественно степень отклонения структуры сетки от идеальной.

Таким образом, анализ высокоэластической деформации полимеров методами термодинамики показывает, что основной причиной упругости и появления напряжения при деформации в эластомерах является стремление макромолекул перейти в наиболее вероятное состояние статистического клубка (максимум энтропии, минимум свободной энергии). Вклад внутренней энергии в общее напряжение невелик для реальных пространственных сеток, а в идеальных сетках отсутствует.

Статистическая теория впервые количественно объяснила рост равновесного модуля пространственного полимера с ростом температуры.

ГЛАВА 9

Релаксационные свойства полимеров

Анализируя с позиций термодинамики равновесные процессы деформации эластомеров, следует иметь в виду, что понятие «равновесный» относительное, если его характеризовать с точки зрения времени, необходимого для достижения равновесия. Так, в системе с подвижными молекулами (или сегментами) равновесие устанавливается достаточно быстро, а в системе с малоподвижными элементами структуры может вообще не быть достигнуто. Это становится особенно ясным при учете представлений о вязкоупругости: чем выше вязкое сопротивление перемещению сегментов, тем медленнее развивается эластическая деформация.

Практически важно знать время достижения полимером равновесного состояния. Если полимер способен деформироваться на сотни процентов, но эксплуатируется при таких быстрых сменах нагрузки, что эта возможная деформация развиваться не успевает, то он для потребителя остается твердым, неподатливым материалом. Принципиальное значение приобретает поэтому не просто оценка деформируемости полимера, а его деформируемости за данный отрезок времени.

9.1. Общие закономерности релаксации

Переход любой системы из неравновесного состояния в равновесное называется релаксацией. Если при этом состояние системы характеризуют по изменению напряжения, то говорят о релаксации напряжения, если по исчезновению двулучепреломления в ориентированной системе, то говорят о релаксации двулучепреломления и т. д.

Для простых релаксирующих систем скорость приближения к равновесию пропорциональна отклонению системы от равновесия. Если напряжение в образце σ , то скорость релаксации напряжения $d\sigma/dt$, т. е. скорость перехода к ненапряженному состоянию пропорциональна напряжению:

$$\frac{d\sigma}{dt} = -\frac{1}{\tau} \sigma, \quad (9.1)$$

где $1/\tau$ — коэффициент пропорциональности, зависящий главным образом от структуры и свойств исследуемой системы (полимера). После разделения переменных и интегрирования (от 0 до t и от σ_0 до σ) получим

$$\sigma = \sigma_0 e^{-t/\tau}. \quad (9.2)$$

Это уравнение позволяет определить физический смысл τ . Конечно, τ должно иметь размерность времени, как это видно из (9.2), поэтому пусть $t = \tau$, тогда $\sigma = \sigma_0/e$. Мы видим, что время релаксации — это то время, за которое начальное напряжение σ_0 уменьшилось в e раз.

Теперь мы имеем возможность охарактеризовать систему по ее способности к релаксации. Скорость релаксации тем больше, чем меньше τ . С другой стороны, τ тем меньше, чем больше скорость теплового движения сегментов. Делаем вывод, что τ уменьшается с ростом температуры. Чем более гибки макромолекулы полимера, тем меньше длина кинетического сегмента, тем легче он перемещается при данной температуре и, значит, меньше время релаксации τ . С ростом полярности и потенциального барьера вращения в макромолекулах увеличивается время релаксации τ .

Меняя температуру или полярность полимера, можно изменить время релаксации. Однако оценить, как велико это изменение, можно только сопоставив его с временем действия внешней силы. Поэтому можно сделать важный вывод:

весь комплекс механических свойств полимера определяется соотношением между временем релаксации и временем действия силы: τ/t .

Это соотношение иногда называют критерием Деборы и обозначают буквой D . Чем меньше $D = \tau/t$, тем быстрее релаксирует система, тем она более податлива. Очень малое значение D характерно для низкомолекулярных жидкостей. Если, однако, деформирующая сила действует на полимер в течение очень длительного времени, то значение D окажется небольшим даже для большого τ , и полимер проявит текучесть (обнаружит податливость) так, как если бы это была жидкость. Мы неоднократно наблюдаем это на примере битумов: твердые при комнатной температуре и даже хрупкие при ударе, они после длительного хранения могут растекаться как жидкость. Ряд типичных эластомеров в невулканизованном состоянии при хранении текут, т. е. обладают, как говорят, свойством хладотекучести (бутилкаучук, полисульфидные каучуки и т. п.). Таким образом, при малом значении D полимеры обнаруживают свойства жидкостей, а при большом значении D — свойства твердых тел. Понятия твердый, жидкий зависят, как мы видим, не только от химической структуры полимера, но и от времени действия силы.

Основные закономерности релаксационных свойств полимеров являются, разумеется, общими для стеклообразных, кристаллических и эластичных полимеров.

Мы начинаем знакомство с релаксационными явлениями в полимерах с эластомеров, поскольку именно в высокоэластическом состоянии многие особенности релаксации в полимерах проявляются особенно заметно.

9.2. Способы изучения релаксационных явлений

Наиболее распространены следующие четыре способа исследования релаксационных явлений: 1) релаксация напряжения, 2) ползучесть, 3) кривая напряжение—деформация, 4) многократные циклические деформации.

Релаксация напряжения. Образец эластомера быстро деформируют на заданную величину ε и сохраняют в деформированном состоянии, измеряя зависимость напряжения от времени. Это значит, что $\varepsilon = \text{const}$, а $\sigma = f(t)$. Из рис. 9.1 видно, как меняется напряжение в образце эластомера, растянутого, например, на 100%.

В первый момент после растяжения в образце фиксируется начальное напряжение σ_0 , что соответствует состоянию, когда молекулярные клубки развернулись в процессе деформации, а узлы флуктуационной сетки еще не успели распастыся и перегруппироваться. Постепенно в напряженном образце происходит распад узлов флуктуационной сетки, а макромолекулярные клубки все более свертываются. Чем больше узлов сетки распалось и чем больше свертывание

макромолекулярных клубков, тем меньше остающееся в образце напряжение. Это видно из кривой 1 на рис. 9.1. Через определенный промежуток времени происходит перегруппировка всех напряженных узлов флуктуационной сетки, что дает возможность клубкам макромолекул перейти в прежнее свернутое, статистически наиболее вероятное состояние. В этот момент напряжение в образце падает до нуля, а структура образца становится такой же, как и до растяжения. Но сама деформация растяжения не изменилась — она по-прежнему равна 100%. Это может произойти только в том случае, если в процессе сворачивания клубков и перегруппировки узлов флуктуационной сетки клубки одновременно смещались относительно друг друга. Такой процесс есть процесс течения макромолекул. Теперь после освобождения образца из зажимов динамометра он более не сократится. Эластическая деформация в 100%, которой был подвергнут образец вначале, вся перешла в деформацию течения.

Чем более полярен полимер, тем более пологой оказывается кривая релаксации — медленнее падает напряжение.

Если эластомер пространственно сшит (вулканизован), т. е. наряду с флуктуационной сеткой в нем образовалась сетка химических связей, то эта последняя практически не релаксирует. Правильнее сказать, что она релаксирует много медленнее, чем флуктуационная сетка. В пространственно-сшитом образце напряжения

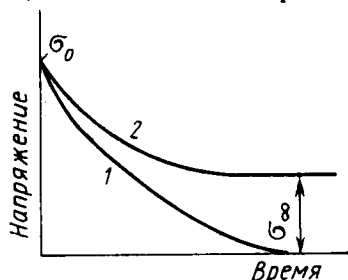


Рис. 9.1. Релаксация напряжения в линейном (1) и пространственно сшитом (2) эластомере

релаксируют до тех пор, пока все они не сосредоточатся на узлах химической сетки. При этом все узлы флуктуационной сетки оказываются разгруженными. Напряжение в образце достигает предела (кривая 2 рис. 9.1). Химические связи препятствуют необратимому перемещению клубков молекул, но не препятствуют перемещению сегментов. Если образец освободить из зажимов динамометра, то он с течением времени полностью восстановит свои первоначальные размеры и только тогда напряжение в нем упадет до нуля.

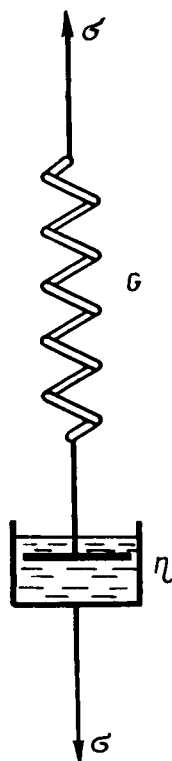


Рис. 9.2.
Модель
Максвелла

Когда в гл. 8 речь шла о равновесном напряжении, то имелось в виду именно σ_∞ , которое на рис. 9.1 (кривая 2) показано как предельное при релаксации пространственно-сшитого эластомера. Некоторые механические свойства полимера можно рассчитать, зная его структуру. Пример такого расчета был приведен в гл. 8, где показано, как получить равновесный модуль пространственно-сшитого полимера, зная густоту сетки химических связей. Таких примеров в физикохимии полимеров немного. Количественные зависимости между молекулярной структурой и свойствами сложны и поэтому часто приходится прибегать к отысканию феноменологических закономерностей с помощью моделирования.

В опыте по релаксации напряжения в растянутом образце, как мы видели, эластическая обратимая деформация со временем переходит в вязкотекучую, необратимую. Полностью обратимая деформация развивается в идеально упругой стальной пружине, а полностью необратимая деформация развивается при нагружении поршня, помещенного в идеальную жидкость. Последовательное соединение пружины и поршня является простейшей моделью вязкоупругого тела (рис. 9.2). Эта модель носит название модели Максвелла (по имени ее создателя).

Пусть пружина характеризуется определенным модулем G , а жидкость в поршне — определенной вязкостью η . В качестве модуля взят модуль сдвига, а не растяжения, поскольку релаксационные явления часто изучают в процессе сдвига. Под действием напряжения σ в модели возникнет деформация $\varepsilon = \varepsilon_{\text{эл}} + \varepsilon_{\text{вязк}}$, состоящая из двух составляющих — эластической и вязкой. По закону Гука упругая деформация в пружине

$$\varepsilon_{\text{эл}} = \frac{1}{G} \sigma, \quad (9.3)$$

а скорость нарастания деформации

$$\frac{d\varepsilon_{\text{эл}}}{dt} = \frac{1}{G} \frac{d\sigma}{dt}. \quad (9.4)$$

Из (9.4) видно, что изменение напряжения со скоростью $d\sigma/dt$ вызывает мгновенную реакцию пружины — ее деформацию со скоростью $d\varepsilon/dt$.

Перемещение поршня в жидкости определяется законом Ньютона, согласно которому чем больше напряжение, тем больше скорость течения $\dot{\gamma}$:

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} = \eta \frac{d\varepsilon_{\text{вязк}}}{dt}. \quad (9.5)$$

Скорость общей деформации равна сумме скоростей развития упругой и вязкой составляющих. Поэтому, определив эти скорости из (9.4) и (9.5), получим

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{G} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta}. \quad (9.6)$$

Мы получили общее уравнение деформации модели вязкоупругого тела. В случае релаксации напряжения деформация постоянна, $\varepsilon = \text{const}$, а значит $d\varepsilon/dt = 0$. Тогда (9.6) запишется следующим образом:

$$\frac{1}{G} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} = 0 \quad \text{или} \quad \frac{d\sigma}{\sigma} = -\frac{G}{\eta} dt. \quad (9.7)$$

Интегрируем в пределах соответственно от σ_0 до σ и от 0 до t :

$$\sigma = \sigma_0 e^{-t/\tau}, \quad (9.8)$$

где $\tau = \eta/G$. Мы получили еще одно толкование понятия τ применительно к модели Максвелла: время релаксации тем больше, чем больше вязкость жидкости в поршне. Такой подход уже рассматривался нами применительно к полимеру: перемещение сегментов тем медленнее, чем выше вязкость полимера. Чем меньше упругость полимера, тем меньшее напряжение возникает в нем при растяжении до $\varepsilon = \text{const}$ и тем больше τ .

Проанализируем выражение (9.8). При $t = \tau$ получим

$$\frac{\sigma_0}{\sigma} = e, \quad (9.9)$$

т. е. время релаксации τ равно времени t , в течение которого напряжение падает в e раз.

При $t \gg \tau$ — $t/\tau \rightarrow \infty$ и поэтому $\sigma \rightarrow 0$, т. е. при большом времени наблюдения напряжение в образце упадет до нуля.

В соответствии с (9.8) напряжение в модели Максвелла экспоненциально падает со временем. Логарифмируя (9.8), получим

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{t}{\tau}. \quad (9.10)$$

В координатах $\ln \sigma - t$ это соответствует прямой линии, тангенс угла наклона которой $\operatorname{tg} \alpha = 1/\tau$ (рис. 9.3). Это один из методов экспериментального определения времени релаксации.

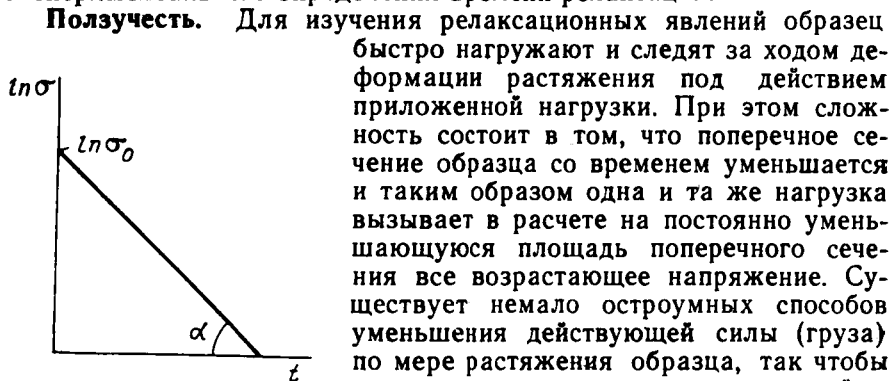


Рис. 9.3. Релаксация напряжения в модели Максвелла (9.10) и определение времени релаксации $\tau = 1/\operatorname{tg} \alpha$

На рис. 9.4 показана типичная кривая ползучести линейного полимера (кривая 1). Под действием нагрузки макромолекулярные клубки разворачиваются, часть сегментов перемещается, ориентируясь в направлении действия силы. Перемещение сегментов приводит также к смещению клубков относительно друг друга. Таким образом с самого момента нагружения образца в нем развиваются одновременно и обратимая высокоэластическая деформация, и деформация необратимая вязкотекучая.

Если после некоторого времени образец разгрузить, то он частично сократится за счет свертывания клубков макромолекул. Это и будет величина высокоэластической деформации, развившейся к моменту разгрузки.

Однако полного сокращения не происходит: сохраняется некоторая остаточная деформация, являющаяся истинно необратимой вязкотекучей.

Под действием заданного напряжения клубки макромолекул развернутся тем больше, чем меньше их упругость. Возникшая высокоэластическая деформация далее остается неизменной. Перемещением клубков относительно друг друга течение не прекратит-

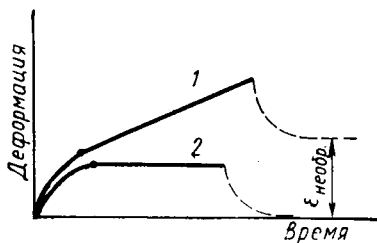


Рис. 9.4. Ползучесть в линейном (1) и пространственном (2) полимере:

пунктиром обозначена часть кривой, соответствующая сокращению образца после прекращения действия силы; точкой показан переход к линейному участку кривой ползучести

ся, вязкотекучая деформация будет нарастать во времени с постоянной скоростью. Поэтому кривая ползучести делится на два участка: начальный криволинейный, когда развиваются оба типа деформации, и линейный участок, когда накапливается только вязкотекучая деформация*.

На том же рис. 9.4 приведена кривая ползучести идеального сетчатого эластомера (кривая 2): в нем не возникает необратимая деформация из-за наличия прочных химических связей, исключаяющих взаимное перемещение макромолекул. Эластическая деформация осуществляется лишь в той мере, в какой позволяет сетка химических связей: ползучесть развивается, достигая предела. После разгрузки образец сокращается до первоначальных размеров.

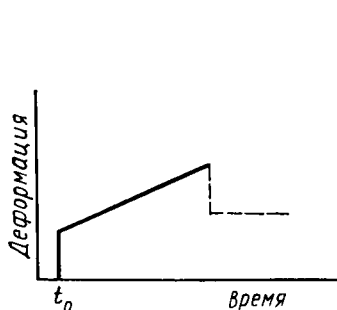


Рис. 9.5. Кривая ползучести для модели Максвелла:

пунктиром показан участок кривой, соответствующий сокращению модели после прекращения действия силы

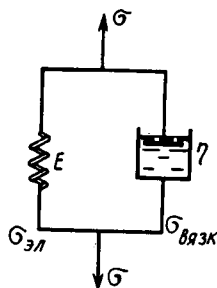


Рис. 9.6. Модель Кельвина — Фойхта

На рис. 9.5 показана кривая ползучести для модели Максвелла (с последующим сокращением образца после нагрузки). Видно, что модель Максвелла не отражает основной особенности кривой ползучести — наличия участка замедленного развития упругой деформации. В реальном полимере упругая деформация развивается не мгновенно, как в пружине, а замедленно, так как перемещение сегментов тормозится вязким сопротивлением среды.

Указанная особенность — наличие замедленной упругости (высокоэластичности) — отображается моделью Кельвина — Фойхта (рис. 9.6). Здесь пружина и поршень соединены параллельно,

* Строго говоря, наличие линейного участка характерно только для полимера с одним временем релаксации. Для реального полимера можно наблюдать участок кривой, кажущийся линейным за время наблюдения, но в действительности обусловленный различными типами молекулярных перемещений с очень большими временами релаксации.

напряжения на них складываются: $\sigma = \sigma_{\text{эл}} + \sigma_{\text{вязк}}$. По закону Гука $\sigma_{\text{эл}} = G\varepsilon$, по закону вязкого течения Ньютона $\sigma_{\text{вязк}} = \eta \frac{d\varepsilon}{dt}$.

В результате

$$\sigma = G\varepsilon + \eta \frac{d\varepsilon}{dt}, \quad (9.11)$$

откуда после интегрирования получим

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{G} (1 - e^{-t/\tau}). \quad (9.12)$$

Уравнение (9.12) графически выражается кривой рис. 9.7. Это уравнение не предусматривает наличия необратимой деформации, поэтому оно лучше всего моделирует ползучесть пространственно-сшитого эластомера.

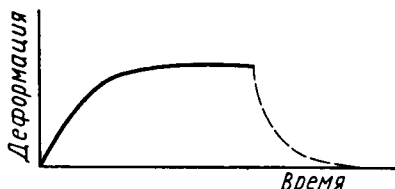


Рис. 9. 7. Кривая ползучести для модели Кельвина — Фойхта в соответствии с уравнением (9.12) (ср. с кривой 2 на рис. 9.4)

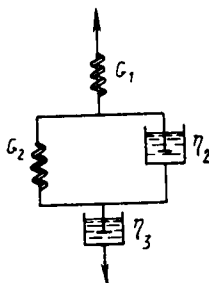


Рис. 9.8. Объединенная механическая модель вязкоупругого полимера

Ползучесть линейного полимера хорошо описывается также объединенной механической моделью, сочетающей модель Максвелла и модель Кельвина — Фойхта (рис. 9.8). На рис. 9.9 показаны кривая ползучести и кривая упругого последствия, построенная в соответствии с объединенной моделью. К моменту времени t общая деформация складывается из мгновенно упругой (пружина, 1-й элемент), замедленно упругой, эластической (2-й элемент) и необратимой вязкой (3-й элемент, поршень):

$$\varepsilon_{\text{общ}} = \sigma \frac{1}{G_1} + \sigma \frac{1}{G_2} (1 - e^{-t/\tau}) + \sigma \frac{1}{\eta_3} t. \quad (9.13)$$

Рассмотрение модели позволяет отметить различие между η_3 — вязкостью полимера и η_2 — его микровязкостью. Первая — вязкое сопротивление перемещению макромолекул, вторая — вязкое сопротивление перемещению сегментов, причем $\eta_2 = G_2\tau$.

Механические модели типа моделей Максвелла и Кельвина — Фойхта не всегда правильно передают основные особенности механического поведения полимеров. Обычно каждая модель достоверно передает лишь какую-либо одну из особенностей механических свойств эластомеров. В дальнейшем мы увидим, что некоторые модели отображают и свойства стеклообразных и кристаллических полимеров.

Кривая напряжение — деформация. Пользуясь этим методом, образец помещают в динамометр, один из зажимов которого передает нагрузку на силовой измеритель и неподвижен, а другой перемещается с постоянной скоростью. В системе одновременно $\sigma = f(t)$ и $\epsilon = f(t)$, а это значит, что $\sigma = f(\epsilon)$. Такой режим испытаний более сложен для изучения релаксационных явлений, чем режим релаксации напряжения и ползучести, но широко применяется для определения механических свойств полимеров.

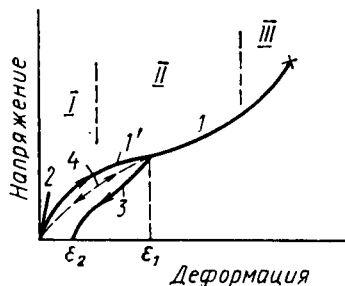


Рис. 9.10. Зависимость напряжения — деформация:

1 — для пространственно-сшитого эластомера; 2 — при очень большой скорости деформации; 1' — напряжение; 3 — разгрузка; кривые 1' и 3 образуют петлю гистерезиса; 4 — нагружение и разгрузка в равновесных условиях; I, II, III — участки кривой 1, характеризующие области различных структурных превращений эластомера при растяжении; звездочкой обозначена точка разрыва образца

сегментов, которые ориентируются в направлении растяжения. Растягивать канат, состоящий из ориентированных в одном направлении волокон, труднее, чем войлок из тех же волокон, но беспорядочно перепутанных. Ориентация макромолекул при деформации приводит поэтому снова к интенсивному росту напряжений (участ-

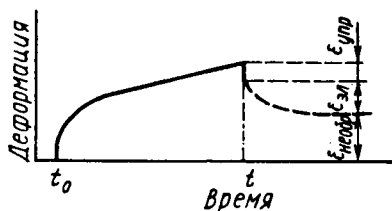


Рис. 9.9. Кривая ползучести для объединенной механической модели [уравнение (9.13)]

На рис. 9.10 приведена типичная кривая напряжение — деформация пространственного полимера, обладающего ясно выраженной эластичностью (кривая 1). На начальном участке кривой напряжение довольно резко возрастает вследствие сопротивления узлов флуктуационной сетки, которые не успевают распадаться (участок кривой I). Часть напряжения сосредоточена и в узлах сетки химических связей. При дальнейшем росте деформации напряжение растет медленнее (участок кривой II), что обусловлено началом интенсивного распада узлов флуктуационной сетки под действием все возрастающего напряжения. Распад флуктуационной сетки облегчает перемещение

ток *III* кривой *1*). Если полимер построен из стереорегулярных макромолекул (как, например, натуральный каучук), то на участке *III* кривой напряжение — деформация происходит кристаллизация эластомера, и в этом случае напряжение возрастает очень резко. Кривая заканчивается точкой, в которой происходит разрыв образца (отмечена звездочкой). Напряжение, при котором происходит разрушение кристаллизующихся эластомеров, иногда на порядок выше напряжения разрушения эластомеров, которые не способны к кристаллизации.

Механические модели, рассмотренные выше, не описывают экспериментальную кривую напряжение — деформация типа кривой *1* на рис. 9.10. Это естественно, поскольку при растяжении эластомера происходят, как мы видели, изменения надмолекулярной структуры, а в механических моделях структурные превращения не учитываются. Механические модели описывают только самый начальный близкий к линейному участок кривой. Чем больше скорость деформации, тем труднее растягивать эластомер. При очень большой скорости деформации узлы флуктуационной сетки не успевают распадаться и структурных изменений не происходит. В этом случае напряжение линейно увеличивается с ростом деформации вплоть до разрыва (кривая *2*).

Приведенные выше механические модели называются линейными, поскольку они описывают только начальный прямолинейный участок кривой растяжения. Упругость эластомера в этой «линейной» области называют линейной вязкоупругостью. Надмолекулярная структура полимера в этой области меняется незначительно (малые деформации) и ее практически можно считать неизменной.

В линейной области растяжения наклон линейного участка кривой $\sigma - \varepsilon$ зависит от скорости растяжения, что означает зависимость модуля от времени действия силы.

Прекратим растяжение на определенной стадии и начнем обратный процесс — сокращение образца с той же скоростью, с которой проводили растяжение (кривая *3*). Перегруппировавшиеся в процессе растяжения узлы флуктуационной сетки не успевают восстановиться полностью в каждый данный момент времени. Поэтому напряжение в образце при сокращении меньше, чем при растяжении. Очевидно, если процесс растяжения и последующего сокращения проводить очень медленно (равновесно), так чтобы обеспечить полное восстановление узлов флуктуационной сетки, то кривая растяжения совпадает с кривой сокращения (см. рис. 9.10, кривая *4*).

Площадь под кривой напряжение — деформация является мерой работы деформации. Так, при растяжении затраченная работа

$$A_{\text{рзст}} = \int_0^{\varepsilon_1} \sigma d\varepsilon. \quad (9.14)$$

Чтобы убедиться в том, что произведение σds есть действительно мера работы, запишем это выражение в виде

$$\sigma ds = \frac{f}{S} \frac{dl}{l_0} = \frac{f dl}{V}, \quad (9.15)$$

где f — приложенная сила; S — площадь поперечного сечения образца; l_0 — его исходная длина; dl — приращение длины при деформации; V — объем образца. Таким образом $A_{\text{расст}}$ есть работа растяжения, приходящаяся на единицу объема эластомера.

Соответственно при сокращении мы получаем работу сокращения:

$$A_{\text{сокр}} = \int_{s_1}^{s_2} \sigma ds. \quad (9.16)$$

Работа сокращения графически может быть выражена площадью под кривой 3. Как видно, при растяжении затрачивается большая работа, чем ее получают при сокращении. Это значит, что в цикле растяжение — сокращение мы теряем работу, измеряемую площадью петли, образованной кривыми растяжения и сокращения. Петля эта называется *петлей гистерезиса*, а само явление несовпадения кривых растяжений и сокращения называется *гистерезисом* или точнее *механическим гистерезисом*.

Потери механической энергии происходят при превращении ее в теплоту, которая выделяется за счет внутреннего трения сегментов в эластомере. Следствием тепловыделения может быть активирование химических реакций, в частности реакций окисления (старения) эластомеров.

Из рис. 9.10 видно, что совпадение кривых нагрузка — удлинение и разгрузка — удлинение (кривая 2 и 4) наблюдается при очень большой скорости деформации, когда не успевают распадаться узлы флуктуационной сетки, либо при очень медленной равновесной деформации. В обоих этих случаях в процессе сокращения образца успевает восстановиться надмолекулярная структура, которая существовала в момент растяжения. В первом случае распада узлов сетки не было и поэтому незначительные изменения надмолекулярной структуры (например, частичная ориентация сегментов макромолекул в направлении растяжения) быстро релаксировали при сокращении. Во втором случае узлы сетки распадались, наблюдалась значительная ориентация сегментов макромолекул, но все эти изменения надмолекулярной структуры успевали восстановиться полностью в процессе сокращения благодаря большой продолжительности процесса. Таким образом в тех случаях, когда релаксационные процессы при сокращении образца успевают пройти полностью, петля гистерезиса отсутствует. Отсутствие петли гистерезиса означает отсутствие потерь меха-

нической энергии в полном цикле деформации, т. е. гистерезисных потерь.

При большой скорости деформации, когда время, затрачиваемое на полный цикл деформации, мало, критерий $D=\tau/t$ велик, а при очень большом времени цикла критерий D мал. При промежуточных значениях скорости деформации (времени цикла) гистерезисные потери достигают максимума. Мы увидим позже, что максимум потерь наблюдается при таком времени цикла t , при котором $t=\tau$, т. е. когда критерий $D=1$.

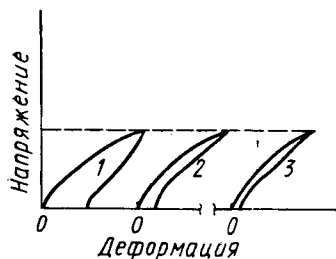


Рис. 9.11. Уменьшение площади петли гистерезиса при повторении циклов растяжение — сжатие (1, 2, 3). После некоторого числа циклов (n) площадь петли стабилизируется (3)

В структуре флуктуационной сетки существуют узлы, которые возникают и распадаются особенно медленно. Природа таких узлов не всегда ясна. Они могут возникнуть при наличии остатков катализатора, химически соединенного с макромолекулой и обеспечивающего возникновение очень редких и прочных межмолекулярных связей, а также в результате нарушений регулярности структуры макромолекул при синтезе, либо статистически при формировании флуктуационной сетки, например в результате двукратного зацепления макромолекул. Для восстановления таких узлов могут потребоваться многие часы, а то и дни.

Эти узлы распадаются в первом и в нескольких последующих циклах деформации, так что далее образец от цикла к циклу сохраняет некоторую новую структуру, возникшую в результате частичного разрушения флуктуационной сетки. Эта структура за время цикла восстанавливается значительно полнее, чем структура исходного недеформированного образца, и гистерезисные потери в результате снижаются.

На рис. 9.11 показан ряд последовательных циклов деформации одного и того же образца. Видно, что площадь петли гистерезиса (механические потери) уменьшается от цикла к циклу, в конечном счете достигает предельной величины и далее практически не изменяется.

Распад узлов сетки, которые после первых циклов не успевают восстановиться, обеспечивает наличие остаточной деформации (см. рис. 9.10). Если деформации в цикле невелики, то прирост остаточной деформации в последующих циклах непрерывно уменьшается, пока не окажется, что начиная с какого-то цикла остаточная деформация больше не меняется. После сокращения (т. е. завершения цикла) образец возвращается к той же длине, что была в предыдущем цикле. Начинается период стационарного режима деформирования, когда площадь петли гистерезиса имеет

вполне определенную величину, но от цикла к циклу не меняется, а остаточная деформация больше не нарастает (рис. 9.11). Установлению стационарного режима способствует наличие сетки химических связей. Пространственный полимер, не имеющий дефектов структуры, как правило, в стационарном режиме сохраняет незначительную и постоянную остаточную деформацию. Примером может служить автомобильная покрышка, которая сохраняет геометрические размеры очень долго, вплоть до разрушения, даже после многих миллионов циклов деформации (подробнее см. гл. 13).

Часть остаточной деформации, возникшей после первых циклов, может исчезнуть, если образец прогреть для ускорения процессов релаксации. Однако другая часть ее не исчезает вовсе, являясь истинно необратимой, поскольку она есть результат развития процессов течения или необратимого распада узлов химической или флуктуационной сетки. Можно поэтому написать:

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_{\text{обр}} + \varepsilon_{\text{необр}}, \quad (9.17)$$

где $\varepsilon_{\text{обр}}$ — замедленная эластическая деформация, исчезающая при последующей термообработке образца, а $\varepsilon_{\text{необр}}$ — истинно необратимая деформация, не исчезающая при выдержке в условиях повышенной температуры. Особенно велика $\varepsilon_{\text{необр}}$ при больших деформациях, развивающихся в цикле, а также велика для невулканизованных эластомеров, не имеющих пространственной сетки химических связей. При определении гистерезисных потерь в резинах значение ε_1 (см. рис. 9.10) составляет обычно 100, 200 или 300% в зависимости от качества резины или цели испытания. Тогда значение остаточной деформации ε_2 в зависимости от свойств пространственной сетки химических связей колеблется от нескольких процентов до десятков процентов.

Многочисленные циклические деформации. Как видно из рис. 9.11, после некоторого определенного числа циклов деформации устанавливается стационарный режим деформирования, характеризующийся возникновением стабильной для данных условий надмолекулярной структуры. Для исследования релаксационных свойств полимеров представляет интерес измерение способности их к релаксации именно в этом режиме. При этом желательно, чтобы величина предельной деформации за цикл была минимальной, чтобы проводить исследования с практически недеформированным полимером в линейной области упругости. Это позволит легче установить количественную взаимосвязь свойств со структурой полимера, которая, конечно, изменяется при большой деформации (десятки и сотни процентов). Желательно также в процессе испытания варьировать время цикла в возможно более широких пределах, т. е. иметь возможность значительно изменять частоту воздействия силы на образец.

Эти условия практически невозможно реализовать, пользуясь динамометром, с помощью которого снимают кривую напряже-

ние — деформация при длительности цикла в десятки секунд или в несколько минут. Поэтому удобно применить прибор, рабочий узел которого изображен на рис. 9.12.

Образец 2 в виде двух брусочков приклеивается к двум пластинам — прямоугольной и вилкообразной. Если на катушку 1, в которой сердечником является часть вилкообразной пластины, подавать переменный ток, то пластина будет колебаться в горизонтальной плоскости. Можно организовать работу прибора так,

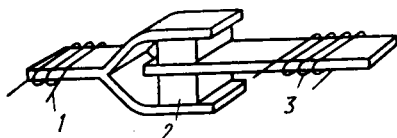


Рис. 9.12. Рабочий узел прибора для частотного нагружения образца:

ток подается на катушку (1) и создает в образце (2) колебания, которые передаются на измерительную катушку (3)

что вилкообразная пластина будет подавать на образец заданное напряжение, меняющееся во времени по синусоиде. В катушке 3 возникнет ток, которым можно охарактеризовать величину деформации образца. Синусоидальному изменению напряжения будет соответствовать синусоидальное изменение деформации. Можно, наоборот, задать синусоиду деформации и измерять синусоиду напряжения. Это не повлияет на результат исследования.

Синусоиды напряжения и деформации для идеально упругого, идеально вязкого и вязкоупругого полимера приведены на рис. 9.13.

Рассмотрим случай деформирования упругого тела. Зададим синусоиду деформации

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin t. \quad (9.18)$$

Тогда, учитывая, что по закону Гука $\sigma = G\varepsilon$, получим выражение для напряжения

$$\sigma = G\varepsilon_0 \sin \omega t = \sigma_0 \sin \omega t. \quad (9.19)$$

Напряжение, как и деформация, меняется по синусоиде, причем нет отставания синусоид по фазе [и в (9.18), и в (9.19) входит $\sin \omega t$]. Это значит, что упругое тело мгновенно реагирует на внешнее воздействие (будь то напряжение или деформация). Максимальной амплитуде деформации ε_0 соответствует максимальная амплитуда напряжения σ_0 . При синусоидальной деформации упругого тела угол сдвига фаз между напряжением и деформацией составляет 0° .

Для случая приложения синусоидально меняющегося напряжения к идеальной жидкости имеем

$$\sigma = \sigma_0 \sin \omega t. \quad (9.20)$$

В соответствии с законом Ньютона для течения вязкой жидкости

$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt}. \quad (9.21)$$

Подставим (9.20) в (9.21):

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\sigma_0}{\eta} \sin \omega t. \quad (9.22)$$

Интегрируя уравнение (9.22), получим

$$\varepsilon = -\frac{\sigma_0}{\eta\omega} \cos \omega t = \frac{\sigma_0}{\eta\omega} \sin \left(\omega t - \frac{\pi}{2} \right). \quad (9.23)$$

Сравнивая (9.23) с (9.20) видим, что в вязкой жидкости в результате деформирования по синусоидальному закону возникает синусоидально меняющееся напряжение, однако синусоида деформации

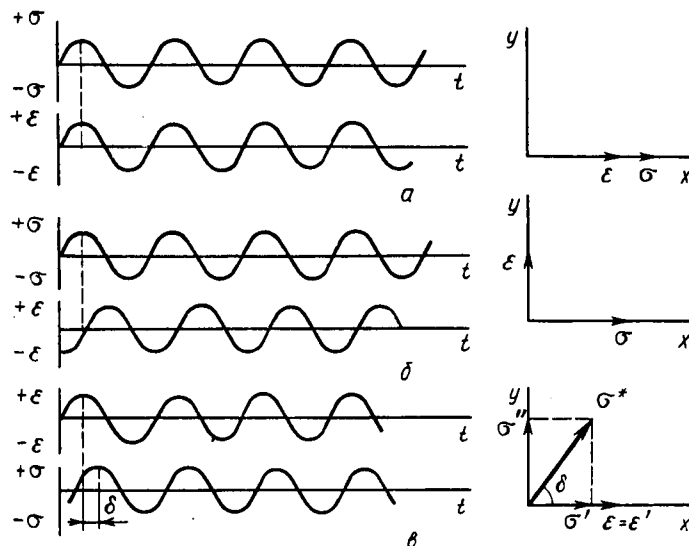


Рис. 9.13. Синусоиды напряжения и деформации и сдвиг по фазе между ними при частотном деформировании:
а — упругого, б — вязкого и в — вязкоупругого тела

ции отстает от синусоиды напряжения на угол $\pi/2$ (рис. 9.13, б), т. е. угол сдвига фаз напряжения и деформации равен $\pi/2$. Из рис. 9.13, б видно также, что максимальному напряжению соответствует нулевая амплитуда деформации, хотя в этой же точке мы наблюдаем максимальную скорость деформации.

Если при деформации упругого тела угол сдвига фаз равен 0, а в случае вязкого тела равен $\pi/2$, то в случае вязкоупругого тела угол сдвига фаз должен быть больше нуля и меньше $\pi/2$. Отставание напряжения по фазе от деформации есть следствие наличия релаксационных процессов. При каждом заданном значении деформации или напряжения нужно время для того, чтобы другой

параметр успел достичь того значения, которое определяется природой полимера, т. е. зависит от времени релаксации. С учетом сдвига фаз напряжения и деформации на некоторый угол δ ($0^\circ < \delta < \pi/2$) запишем:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t, \quad \sigma = \sigma_0 \sin (\omega t - \delta). \quad (9.24)$$

Из рис. 9.13, в видно, что если вектор деформации направлен по оси x , то вектор напряжения расположится с отставанием на угол δ . Рис. 9.13, в напоминает диаграмму отставания напряжения от силы тока в электрической цепи с омическим и индуктивным сопротивлением.

Обозначим проекции вектора напряжения на осях x и y соответственно σ' и σ'' , тогда вектор напряжения может быть выражен комплексным числом (по аналогии с диаграммой напряжение — сила тока в электрической цепи переменного тока):

$$\sigma^* = \sigma' + i\sigma'', \quad (9.25)$$

где σ' — действительная, а $i\sigma''$ — мнимая части. Если первоначально задана синусоида деформации, то, следовательно, вектор деформации ε совпадает с его действительной частью ε' , т. е.

$$\varepsilon = \varepsilon'. \quad (9.26)$$

С учетом (9.25) и (9.26) получим выражение для модуля вязкоупругого тела при синусоидальном нагружении:

$$\frac{\sigma^*}{\varepsilon} = \frac{\sigma'}{\varepsilon} + i \frac{\sigma''}{\varepsilon}$$

и далее

$$G^* = G' + iG''. \quad (9.27)$$

С помощью рис. 9.13, в можно оценить угол сдвига фаз:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{G''}{G'}. \quad (9.28)$$

Как видим, напряжение, возникающее при синусоидальном деформировании вязкоупругого тела, выражается комплексным числом. Комплексным является и модуль (9.27).

Для количественной оценки компонентов комплексного модуля G' и G'' воспользуемся моделью Максвелла (рис. 9.2). Известно, что комплексное число z может быть выражено не только как $z = x + iy$, но и как $z = ae^{bi}$. Воспользуемся вторым способом записи для выражения деформации, которая меняется во времени, т. е. является функцией времени $\varepsilon(t)$:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 e^{i(\omega t)}. \quad (9.29)$$

Найдем скорость деформации:

$$\frac{d\epsilon}{dt} = i\omega\epsilon_0 e^{i\omega t}. \quad (9.30)$$

Подставим (9.30) в уравнение деформации модели Максвелла (9.6):

$$\frac{d\sigma(t)}{dt} + \frac{G}{\eta} \sigma(t) = iG\omega\epsilon_0 e^{i\omega t}. \quad (9.31)$$

Здесь G — модуль пружины, а η — вязкость жидкости в цилиндре с поршнем. Напряжение меняется во времени $\sigma(t)$.

Мы уже знаем, что модель Максвелла выражает линейную вязкоупругость, т. е. в ней при данной скорости действия силы напряжение прямо пропорционально деформации. Это справедливо и для переменного во времени напряжения и деформации, когда коэффициент пропорциональности — модуль — зависит от частоты ($i\omega$):

$$\sigma(t) = G^*(i\omega) \epsilon(t). \quad (9.32)$$

Подставим в (9.31) значения $\sigma(t)$ и $d\sigma(t)/dt$, найденные из (9.32), и после преобразований получим

$$(i\eta\omega + G) G^*(i\omega) = iG\eta\omega$$

и далее значение комплексного модуля как функции частоты:

$$\begin{aligned} G^*(i\omega) &= \frac{iG\eta\omega}{G + i\eta\omega} \cdot \frac{G - i\eta\omega}{G - i\eta\omega} = \frac{\eta^2\omega^2 G + iG^2\eta\omega}{G^2 + \eta^2\omega^2} = \\ &= \frac{\eta^2\omega^2 G}{G^2 + \eta^2\omega^2} + i \frac{\eta\omega G^2}{G^2 + \eta^2\omega^2}. \end{aligned} \quad (9.33)$$

Сравнивая (9.33) с (9.27), видим, что

$$G' = \frac{\eta^2\omega^2 G}{G^2 + \eta^2\omega^2}; \quad G'' = \frac{\eta\omega G^2}{G^2 + \eta^2\omega^2}. \quad (9.34)$$

На рис. 9.14 показаны зависимости G' и G'' от частоты, построенные по (9.34). Взяв производную от G'' по ω , найдем положение точки максимума: $\omega = G/\eta$. Подставив это значение ω в уравнение для G'' (9.34), получим высоту максимума, равную $G/2$. Точка перегиба на кривой $G'(\omega)$ совпадает с точкой максимума на кривой $G''(\omega)$.

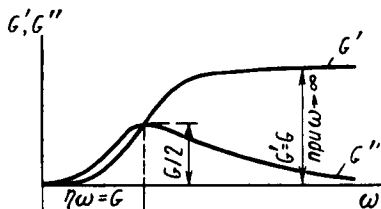


Рис. 9.14. Зависимость компонентов комплексного модуля G' и G'' от частоты

Можно аналогичным образом рассчитать работу, потерянную в каждом цикле деформации (время меняется от 0 до T):

$$A = \int_0^T \sigma \frac{d\varepsilon}{dt} dt = \frac{\pi G^2 \eta \omega \varepsilon_0^2}{G^2 + \eta^2 \omega^2}. \quad (9.35)$$

Если для простоты принять, что $\varepsilon_0 = 1$, то из (9.35) получим

$$A = \pi G''. \quad (9.36)$$

Таким образом мы раскрыли физический смысл выражения для комплексного модуля (9.27):

G'' — это мера работы, потерянной (затраченной необратимо) в одном цикле, а следовательно, G' — мера упругости полимера. Можно сказать, что G' показывает, сколько энергии накапливает полимер при заданной деформации, а затем возвращает при разгрузке. Компоненты комплексного модуля поэтому так и называются: модуль накопления (G') и модуль потерь (G'').

Мы видели, что максимальные потери энергии (максимальные гистерезисные потери), соответствующие максимуму G'' , имеют место при частоте $\omega = G/\eta$. Частота — величина, обратная времени $\omega = 1/t$, а известно также, что $\eta/G = \tau$ [см. (9.8)]. Таким образом, максимальные гистерезисные потери имеют место при $t = \tau$, т. е. когда время действия силы (определяемое частотой ω) совпадает по величине со временем релаксации полимера, при этом критерий $D = 1$.

Очевидно, что изменение D может происходить не только с изменением t (или ω), но и с изменением τ при постоянном t . Изменения τ можно достичь, меняя температуру. На рис. 9.15 показано, как меняются G' , $\text{tg } \delta$ и амплитуда деформации ε_0 при изменении частоты ω и температуры T . Практически часто удобнее характеризовать гистерезисные потери не величиной G'' , а тангенсом угла потерь (9.28). Зависимость $\text{tg } \delta$ от T или ω также выражается кривой с максимумом. Положение максимума близко к точке, где $D = 1$.

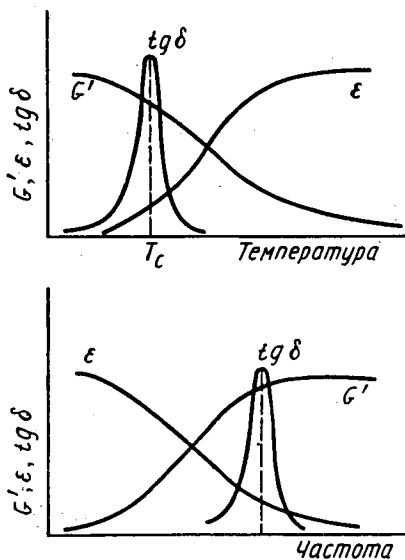


Рис. 9.15. Зависимость модуля упругости G' , амплитуды деформации ε и $\text{tg } \delta$ от температуры и частоты деформации

Приведенные на рис. 9.15 температурно-частотные зависимости амплитуды деформации и модуля упругости являются, по существу, теми же термомеханическими кривыми (см. гл. 7), но полученными при циклическом (частотном) деформировании. Они позволяют определить температуру стеклования T_c . По кривым рис. 9.15 можно также найти такую частоту действия силы, при которой эластомер начинает вести себя как стеклообразный. Эта частота, по аналогии с T_c , определяется в точке, соответствующей началу резкого роста G' с ростом ω или началу падения ε также с ростом ω . Это является наглядной иллюстрацией того, что любой эластомер с ростом частоты и действия силы может оказаться в таких условиях, когда флуктуационная сетка в нем не успевает перестраиваться при быстром изменении направления действия силы, и в образце не успевает развиться большая деформация. Эластомер начинает вести себя как твердый, стеклообразный полимер.

Максимум на кривой $\lg \delta$ — T° практически совпадает с T_c , поэтому часто определяют T_c по положению максимума $\lg \delta$.

9.3. Температурно-временная аналогия

Зависимости типа приведенных на рис. 9.15 можно объединить и построить, например график зависимости амплитуды деформации от температуры при разных частотах или от частоты при разных температурах. Такие графики, на которых отображается зависимость свойств и от температуры, и от частоты, приведены на рис. 9.16. Рассмотрим изменение амплитуды деформации от температуры при разных частотах. С повышением температуры образец при достижении T_c начинает размягчаться и амплитуда деформации при заданной частоте ω_1 возрастает. При дальнейшем росте температуры наблюдается переход в область развитого высокоэластического состояния и амплитуда деформации практически не меняется, как мы уже наблюдали при снятии термомеханической кривой в условиях статического нагружения (см. гл. 7). Для полимеров особенно характерна относительность понятия «размягчение» полимера. В самом деле, при частоте действия силы ω_1 полимер размягчается при температуре T_c . Если увеличить частоту действия силы, то при температуре T_c полимер не успевает реагировать на эту возросшую частоту: флуктуационная сетка не успевает перегруппироваться и деформация оказывается незначительной. Требуется нагревание до более высокой температуры, чтобы обеспечить большую подвижность сегментов макромолекул. При этой более высокой температуре флуктуационная сетка сможет перестраиваться при большей частоте действия силы и развивать значительные деформации. Рост частоты действия силы приводит к росту температуры, при которой в полимере начинают развиваться большие деформации, т. е. к росту температуры стеклования.

По рис. 9.16, б можно определить зависимость времени релаксации от температуры. Действительно, точка перегиба на кривой $\epsilon'' - \omega$ или точка максимума на кривой $\lg \delta - \omega$ соответствует условию $t = \tau$. Измерив частоту, при которой происходит перегиб или возникает максимум, можно найти время релаксации $\tau = t = 1/\omega$. Оказывается, что с ростом температуры время релаксации уменьшается, что указывает на рост подвижности сегментов с ростом температуры.

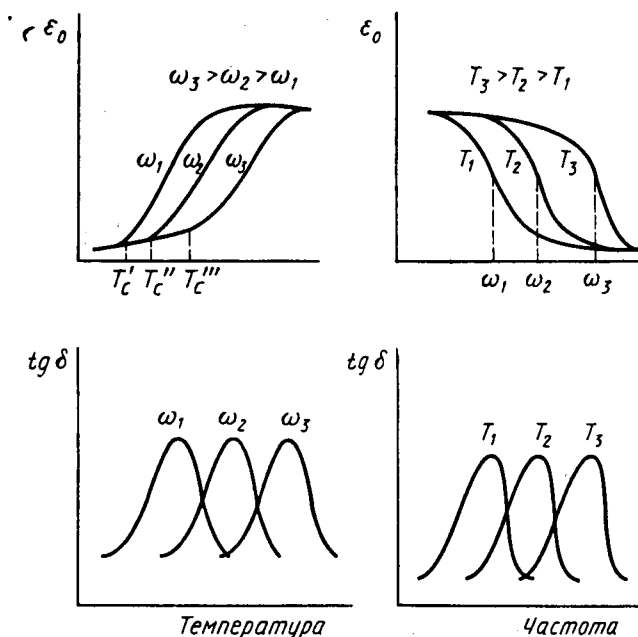


Рис. 9.16. Изменение амплитуды деформации и $\lg \delta$ при изменении частоты и температуры

Зависимость времени релаксации от температуры выражается уравнением Аррениуса — Эйринга — Френкеля:

$$\tau = A e^{-U/RT}, \quad (9.37)$$

где (по аналогии со скоростью химической реакции) U — энергия активации процесса релаксации. Получив ряд кривых типа приведенных на рис. 9.16, б, найдем частоты $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ и т. д., соответствующие температурам T_1, T_2, T_3 и т. д. Зная $\omega_1, \omega_2, \omega_3, \dots$, найдем времена релаксации $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \dots$ и построим график (рис. 9.17). В координатах $\ln \tau - 1/T$ это будет прямая линия

$$\ln \tau = \ln A - \frac{U}{R} \frac{1}{T}, \quad (9.38)$$

что позволяет рассчитать энергию активации процесса релаксации как угол наклона прямой $\operatorname{tg} \alpha = U/R$.

На рис. 9.16 следует отметить одинаковую форму кривых зависимости $\epsilon - T$ при разных ω или кривых $\epsilon - \omega$ при разных T . Кривые $\epsilon - T$ и $\epsilon - \omega$ совершенно симметричны, что приводит к выводу об аналогии влияния температуры и частоты на механическое поведение полимеров. Это вполне естественно, поскольку, как мы видели выше, механические свойства полимера, характер его реакции на внешнее воздействие определяются критерием $D = \tau/t$. Значение критерия может изменяться как с изменением времени (частоты), так и с изменением времени релаксации (температуры).

Аналогия влияния температуры и частоты (или, что то же, времени) действия силы на механические свойства полимера может быть полезно использована для изучения свойств полимера. Так, из (9.37) видно, что температура сильно влияет на время релаксации, а следовательно, критерий D сильно зависит от температуры. Зависимость критерия D , а следовательно, и механических свойств (например, модуля упругости) от частоты действия силы гораздо более слабая. Для построения полной термомеханической кривой, охватывающей все три физических состояния, изменение времени действия силы должно составлять много десятичных порядков. Часто такой эксперимент невозможно практически осуществить. Применяют принцип температурно-временной аналогии, основы которого заложены в работах советских ученых А. П. Александрова и Ю. С. Лазуркина.

Из примера, приведенного на рис. 9.18, видно, что первоначально снятие кривой зависимости модуля упругости от времени действия силы было осуществлено при изменении времени действия силы в пределах четырех десятичных порядков — от 10^{-2} до 10^{+2} ч при разных температурах. Из рис. 9.16, б видно, что кривые при разных температурах симметричны и их можно совместить при движении по шкале времен (или частот). Сделаем такое перемещение кривых и на рис. 9.18. Поскольку кривые на рис. 9.18 построены в ограниченной области времен, каждая кривая является неполной термомеханической кривой. Совпадение кривых при их перемещении по шкале времен окажется поэтому только частичным и будет наблюдаться в той области, где модули, полученные при разных температурах и равных временах, были одинаковыми. За основу возьмем кривую при 25°C и ее не будем двигать. В результате по-

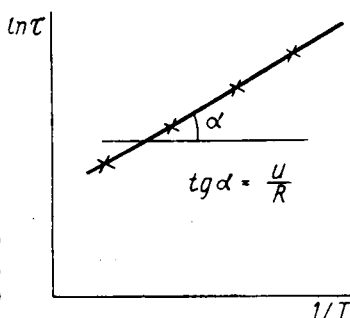


Рис. 9.17. Определение энергии активации процесса релаксации

лучим единую кривую, подобную термомеханической кривой, которую мы бы получили экспериментально при постоянной температуре 25°C, если бы меняли интервал частот от 10^{-14} до 10^2 ч, что было бы, однако, трудно осуществить практически.

Если для многих полимеров измерить величину смещения кривых при разных температурах по шкале времен, то окажется, что величина смещения одинакова для всех полимеров, если каждый полимер находится при исходной температуре, равной его температуре стеклования. Это значит, что температура стеклования является некоторой характеристической температурой, определяющей комплекс свойств полимера.

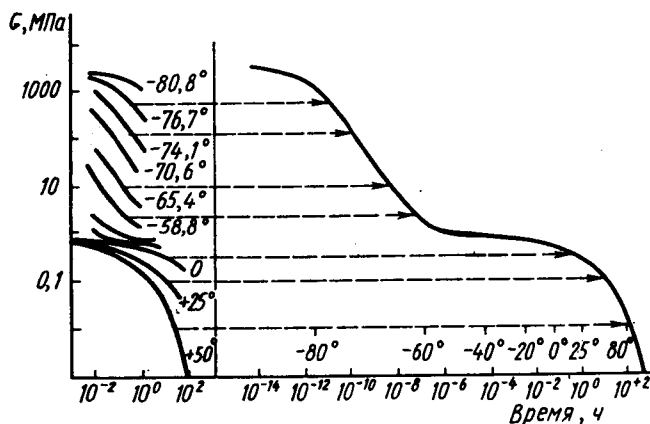


Рис. 9.18. Построение обобщенной кривой релаксации напряжения для полиизобутилена при 25°C

При $T = T_c$ свободный объем в полимере составляет порядка 2,5% от общего объема полимера. Такой свободный объем мал для беспрепятственного перемещения сегментов макромолекул под действием теплового движения. При нагревании полимера происходит его тепловое расширение, свободный объем увеличивается и сегменты могут легко перемещаться. Полимер приобретает способность к большим обратимым деформациям.

Как известно (см. гл. 7), длина сегментов макромолекул разных полимеров разная, однако для упаковки в объеме это не имеет принципиального значения, и для всех полимеров свободный объем, приблизительно равный 2,5%, является критическим. При его достижении в системе прекращается тепловое перемещение сегментов и не развиваются большие обратимые деформации. Поскольку все полимеры в эластическом состоянии имеют примерно одинаковый коэффициент теплового расширения, приращение сво-

бодного объема при нагревании на одинаковое число градусов выше T_c оказывается примерно одинаковым.

Из сказанного следует важная закономерность: релаксационные свойства всех полимеров, их способность деформироваться примерно одинаковы при одинаковом удалении от T_c по шкале температур.

Выберем для разных полимеров температуру на 50° выше их температур стеклования:

Полимер	$T_c, ^\circ\text{C}$	$T = T_c + 50^\circ\text{C}$
Полиизобутилен	— 75	— 25
Полистирол	+100	+150
Полиметилметакрилат	+110	+160
Натуральный каучук	— 72	— 22
Полидиметилсилоксан	— 120	— 70

В соответствии с изложенным выше вязкоупругость полиметилметакрилата при 160°C такая же, как и вязкоупругость натурального каучука при -22°C . Если же практически наблюдаются различия в их свойствах, то они обусловлены главным образом различием в молекулярных массах сравниваемых полимеров, которые, как правило, у каучуков больше, чем у пластмасс. Поэтому даже при $T = T_c + 50^\circ\text{C}$ каучуки способны к развитию больших обратимых деформаций и обнаруживают меньшую текучесть, чем пластмассы.

Таким образом деформируемость полимеров определяется соотношением времени релаксации и времени действия силы. Это соотношение можно менять как путем изменения температуры, так и частоты воздействия силы. В этом смысле и говорят, что существует температурно-временная аналогия. Изменение времени действия силы дает одинаковый эффект для всех полимеров, если они нагреты на одинаковое число градусов, начиная от температуры стеклования каждого данного полимера.

9.4. Спектр времен релаксации

Как известно, время релаксации определяется способностью сегментов макромолекул к перемещению под действием теплового движения. Способность эта существенно различна, как мы видели, для свободных сегментов и для сегментов, входящих в состав узлов флуктуационной сетки. Время оседлой жизни (до перемещения) свободного сегмента составляет 10^{-6} — 10^{-4} с, а время оседлой жизни сегментов, входящих в состав узлов, составляет 10 — 10^4 с. Уже из приведенных данных видно, что для полимера в принципе не может быть одного времени релаксации, а должно быть по крайней мере два времени. Однако понятия «свободный» и «связанный» сегменты являются относительными. Так, свободные сегменты неодинаково свободны, поскольку полимер не является идеально однородным и межмолекулярное взаимодействие сегментов друг с

другом может быть различным. То же можно сказать и о сегментах, входящих в состав узлов сетки. Поэтому времена релаксации, приведенные выше, являются некими эквивалентными, усредненными для группы относительно близких времен. На самом деле сильно взаимодействующие друг с другом «свободные» сегменты могут иметь время релаксации такое же, как сегменты, слабо связанные в узлах флуктуационной сетки. Мы говорим поэтому, что в полимерах существует широкий набор времен релаксации или спектр времен релаксации.

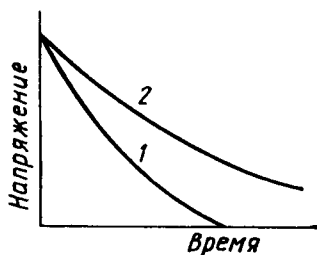


Рис. 9.19. Релаксация напряжения:

1 — в полимере с одним временем релаксации (модель Максвелла); 2 — в полимере с широким набором времен релаксации

Спектр времен релаксации непрерывный. Это естественно, поскольку само понятие «сегмент» является понятием статистическим: в одном и том же полимере могут быть сегменты разного размера. Непрерывность спектра определяется и разной связанностью сегментов, разной интенсивностью межмолекулярного взаимодействия.

Наличие спектра времен релаксации в эластомерах проявляется очень разнообразно. Например, на рис. 9.19 показано, как релаксирует типичный эластомер, не имеющий пространственной сетки химических связей. На том же рисунке показано, как проходила бы релаксация напряжения в модели Максвелла, т. е. в гипотетическом образце с одним только временем релаксации. В образце с одним временем релаксации напряжение плавно убывает до нуля по экспоненте, как это следует из уравнения модели Максвелла (9.8). В реальном образце падение напряжения постоянно замедляется, поскольку со временем остаются неразрушенными все более прочные узлы флуктуационной сетки. Если время наблюдения недостаточно, мы можем сделать неверный вывод, что имеем дело с пространственным полимером, в котором напряжение со временем приходит к пределу (см. рис. 9.1). В действительности напряжение в образце упадет до нуля, однако для этого потребуется длительный промежуток времени. Чтобы ускорить падение напряжения, обычно образец нагревают, выдерживают при повышенной температуре, а затем охлаждают до исходной температуры. Повторяя операцию несколько раз, добиваются полной релаксации напряжения. Если напряжение упадет до нуля, то пространственная сетка химических связей отсутствует, и замедленность релаксации обусловлена только наличием больших времен релаксации, т. е. особо прочных узлов флуктуационной сетки.

Наличие спектра времен релаксации также моделируют механическими моделями. Простейший способ — параллельное соединение многих моделей Максвелла. Число моделей равно числу времен релаксации. На рис. 9.20 показана модель Каргина — Слонимского,

в которой набор упругих пружин с упругостью k и шаров, вязкое сопротивление перемещению которых равно r , помещен в вязкую жидкость. Модель Каргина — Слонимского характеризует поведение отдельной макромолекулы. На основании такой модели можно описать поведение как отдельной макромолекулы, так и совокупности макромолекул, т. е. полимера в целом.

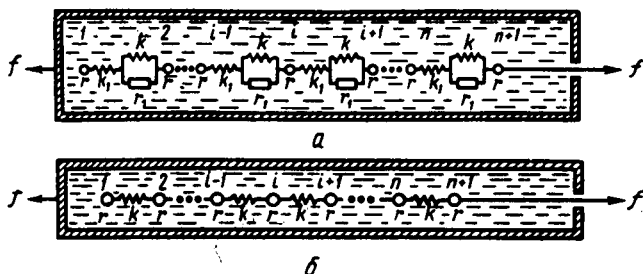


Рис. 9.20. Модель макромолекулы по Каргину и Слонимскому:

a — обобщенная; b — упрощенная

Наиболее полной характеристикой физических свойств полимера является его полный (непрерывный) спектр времен релаксации. Часто задачу упрощают и характеризуют полимер двумя или несколькими характеристическими временами релаксации. Иногда этим временам релаксации можно придать физический смысл, подобно тому как это было сделано выше по отношению к «свободным» и «связанным» сегментам.

Итак, находясь в эластическом состоянии, полимеры обладают выраженной зависимостью механических свойств от продолжительности силового воздействия. Чем дольше действует сила, тем больше деформация, тем меньше модуль, тем «мягче» полимер. Таким образом, механические свойства зависят как от химической природы полимера, так и от продолжительности действия силы, что определяется критерием $D = \tau/t$. Чем больше критерий D , тем ближе полимер по свойствам к твердому телу. В связи с тем, что свойства полимера определяются критерием D , а величины, в него входящие, τ и t можно менять изменением либо температуры, либо частоты действия силы, следует сделать вывод, что свойства полимера эффективно меняются с изменением температуры и частоты (времени) действия силы. Отсюда принцип температурно-временной аналогии. Критерий D упрощенно характеризует полимер, поскольку последнему присуще не одно время релаксации, а набор времен или спектр времен релаксации.

ГЛАВА 10

Стеклование и стеклообразное состояние

Температура, при которой полимер при охлаждении переходит из высокоэластического или вязкотекучего состояния в стеклообразное, называется *температурой стеклования*. Полимеры в стеклообразном состоянии отличаются рядом особенностей релаксационного поведения и комплекса механических свойств от полимеров в высокоэластическом состоянии. Это становится очевидным при сравнении свойств натурального каучука (типичный эластомер) и полиметилметакрилата, часто в обиходе называемого органическим стеклом.

10.1. Стеклование

В высокоэластическом состоянии (см. гл. 7) полимеры имеют в целом неупорядоченную надмолекулярную структуру, в которой имеются как более упорядоченные, так и менее упорядоченные элементы (см. рис. 7.5). Поэтому говорят, что полимер имеет жидко-стную структуру, которая характеризуется наличием ближнего порядка. В полимере понятие ближнего порядка относится не к молекулам, а к их сегментам, которые образуют ассоциаты (узлы флуктуационной сетки) с наиболее выраженным ближним порядком. В низкомолекулярной жидкости регулярность в расположении молекул существует только между соседними молекулами; уже на расстоянии 4 или 5 молекулярных диаметров эта регулярность полностью исчезает. В полимерах размеры упорядоченных областей могут быть много больше.

При охлаждении значительно уменьшается свободный объем. Коэффициент теплового расширения (сжатия) полимеров в эластическом состоянии составляет $(6-7) \cdot 10^{-4}$ 1/град. Можно полагать, что при достаточном охлаждении свободный объем должен упасть до нуля, но в действительности этого не происходит, поскольку сегменты макромолекул, в которые входит по 5—20 атомов углерода, могут участвовать в тепловом движении лишь при наличии достаточных по размеру пустот или «дырок» по соседству с ними. В эти дырки и перемещаются сегменты в процессе теплового движения. Если свободный объем становится менее 2,5% от общего объема полимера, размеры дырок и их число становятся настолько малыми, что тепловое перемещение сегментов прекращается. Этому способствует и то обстоятельство, что при сжатии тела в результате охлаждения возрастает интенсивность межмолекулярного взаимодействия за счет сближения молекул.

Таким образом при охлаждении полимера он перестает быть эластичным и становится твердым, стеклообразным уже тогда, когда свободный объем достигает 2,5% от объема тела. Температура, при которой это происходит, и есть температура стеклования T_g .

Можно, не меняя температуру, увеличивать всестороннее давление и сжимать полимер. Он перестанет быть эластичным, когда всестороннее сжатие приведет к достижению свободного объема 2,5%.

На рис. 10.1 показано уменьшение удельного объема при понижении температуры. Видно, что после достижения T_c удельный объем при дальнейшем охлаждении меняется гораздо медленнее. Действительно, для полимеров в стеклообразном состоянии коэффициент теплового расширения составляет только $2 \cdot 10^{-4}$ 1/град. В области стеклообразного состояния изменение ближнего порядка при охлаждении уже не происходит и удельный объем уменьшается только за счет уменьшения расстояний между молекулами. Это определяет объем, занимаемый самими молекулами («занятый» объем). Удельный объем и занятый объем уменьшаются с одинаковой скоростью, поэтому свободный объем полимера практически не уменьшается при охлаждении ниже T_c . Расчет показал, что если бы полимер сохранял способность к изменению ближнего порядка при охлаждении до $T < T_c$, то можно было бы достичь нулевого значения свободного объема при T_0 на $51,6^\circ$ ниже T_c .

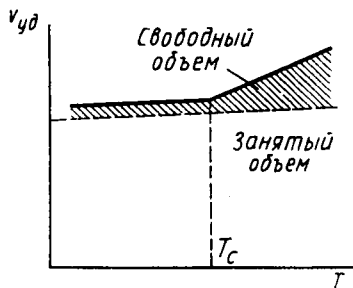


Рис. 10.1. Зависимость удельного объема ($v_{уд}$) от температуры. Температурное изменение свободного и занятого объема

Переход полимера в стеклообразное состояние при охлаждении носит название *структурного стеклования*. Это значит, что этот переход сопровождается фиксацией определенной структуры, определенного ближнего порядка, которые не меняются при дальнейшем охлаждении. Фиксация структуры, исключение возможности ее перестройки при охлаждении делает стеклообразный полимер неравновесным. Это, в первую очередь, приводит к зависимости T_c от скорости охлаждения. При медленном охлаждении сегменты успевают перемещаться даже при приближении к T_c и требуется сильно охладить полимер, чтобы предотвратить всякие перестройки структуры. Излом на кривой зависимости удельного объема от T (см. рис. 10.1) сместится в область более низких температур. Так, выдерживая образец поливинилацетата при каждой температуре в одном опыте в течение 0,02 ч, а в другом 100 ч, получим значения T_c соответственно 32 и 23° , т. е. отличающиеся на 9° .

Как известно, полимер, находящийся в высокоэластическом состоянии, может потерять способность к большим обратимым деформациям, если уменьшить продолжительность действия силы (см. гл. 9). Полимер становится малодеформируемым, как бы стеклообразным не только при охлаждении до T_c , но и при более высокой

постоянной температуре с уменьшением продолжительности действия силы или (что то же самое) с ростом скорости действия силы. Мы наблюдаем при этом механическое стеклование — потерю способности полимера к высокоэластической или вязкотекучей деформации при большой скорости действия силы. Структурное стеклование наступает при $T = T_c$, механическое — при $\tau = t$, т. е. когда критерий Деборы $D = 1$. При механическом стекловании структура полимера не фиксируется, тепловое движение сегментов не прекращается. Однако скорость теплового движения оказывается меньше скорости действия силы, и заметные деформации не успевают развиваться: полимер ведет себя как застеклованный.

Чем больше скорость действия силы, тем выше T_c при механическом стекловании. Чем выше скорость охлаждения, тем выше T_c при структурном стекловании. Это значит, что стеклование есть не структурный (фазовый), а релаксационный переход, определяемый не перестройкой надмолекулярной структуры, а величиной *отклика* системы на внешнее воздействие. Это отличает стеклование от фазовых переходов, таких, например, как кристаллизация или плавление, при которых происходит качественное изменение структуры. При кристаллизации выделяется теплота кристаллизации, при стекловании тепловой эффект отсутствует. При кристаллизации скачкообразно уменьшается свободный объем; при стекловании объем не меняется, а излом на кривой $v_{уд} - T$ обусловлен лишь разными коэффициентами теплового расширения в эластическом и стеклообразном состоянии (рис. 10.1). Имеются и другие отличия, указывающие на то, что стеклование является релаксационным переходом, а не фазовым переходом первого или второго рода.

Существует довольно много способов определения T_c . Их можно приблизительно разделить на две группы. Первая группа включает методы, связанные с определением свойств полимера, температурная зависимость которых различна в эластическом и стеклообразном состоянии. Вторая группа включает методы непосредственного определения изменения подвижности сегментов с температурой. В момент расстеклования образца (перехода в высокоэластическое состояние) наблюдается резкий рост молекулярной подвижности. Рассмотрим первую группу методов определения T_c .

Температурная зависимость удельного объема. Точка перегиба прямой (см. рис. 10.1) определяет T_c . Удельный объем определяют обычными способами, например дилатометрически.

Зависимость теплоемкости от температуры. В точке стеклования наблюдается скачок теплоемкости. Современные сканирующие приборы позволяют на тонких образцах вести нагревание со скоростью до десятков градусов в минуту. При этом измеряют чаще всего не теплоемкость, а температуру в образце, который нагревается с постоянной скоростью. При переходе из стеклообразного состояния в высокоэластическое теплоемкость резко увеличивается, что приво-

дит к временному падению температуры, которая затем снова растет при дальнейшем нагревании образца. Минимум температуры образца определяет положение T_c .

Показатель преломления. Зависимость показателя преломления от температуры выражается прямой с изломом в точке стеклования.

Термомеханические кривые. По кривой, полученной в координатах механические свойства — температура, находят температуру механического стеклования, которая зависит от времени действия силы. Так, T_c натурального каучука равна -56° при частоте действия силы $\omega = 0,167 \text{ с}^{-1}$ и -14° при $\omega = 2 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$. Установлено, однако, что если время действия силы не выходит за пределы от нескольких секунд до десятков минут, то значение T_c практически совпадает с температурой структурного стеклования. Учитывая, что точность определения температуры стеклования часто составляет $\pm (0,5—1^\circ)$, временные интервалы действия силы можно еще более увеличить без заметного изменения значения T_c . Термомеханический метод определения T_c наиболее широко распространен благодаря его простоте. Определяют зависимость от температуры разных механических показателей, таких, как модуль, деформация, твердость, податливость, тангенс угла механических потерь. Последний особенно предпочтителен, поскольку зависимость $\tan \delta—T$ выражается кривой с максимумом, по которому можно более точно определить T_c , чем по другим термомеханическим кривым, на которых в точке стеклования наблюдается перегиб.

Во второй группе методов определения T_c рассмотрим три наиболее важных.

Диэлектрический метод. При помещении образца полярного полимера в электромагнитное поле диполи полимера начинают следовать за изменением поля как раз в момент расстеклования, что приводит к появлению максимума на кривой зависимости тангенса диэлектрических потерь от температуры. Зависимость T_c от частоты поля здесь существует так же, как в термомеханическом методе.

Метод радиотермолюминесценции (метод РТЛ). Застеклованный образец облучают ионизирующей радиацией (например, гамма-излучением). Часть электронов, оторвавшихся при этом от полимера, попадает в «ловушки», в качестве которых выступают различные дефекты структуры, места концентрации свободного объема, примеси и т. п. В момент расстеклования сегменты становятся подвижными, электроны освобождаются из ловушек и взаимодействуют с ионизированным полимером. Выделяющаяся энергия вызывает свечение, которое можно зафиксировать очень чувствительными приборами. После исчерпания всех электронов излучение прекращается. Наблюдаемый пик радиотермолюминесценции определяет значение T_c на температурной шкале.

Метод ядерного магнитного резонанса. Метод ЯМР позволяет определить подвижность ядер водорода. Поскольку последние свя-

заны с сегментами полимера, увеличение подвижности в системе с ростом температуры позволяет определить T_c .

Температура стеклования с ростом давления окружающей среды увеличивается (например, с ростом степени гидравлического всестороннего сжатия). Температура стеклования зависит от химической природы полимера, от природы и количества добавок и модифицирующих агентов. Молекулярная масса не влияет на T_c в области больших молекулярных масс, например больше 50—100 тыс. Если молекулярная масса невелика, т. е. соответствует молекулярной массе олигомера, то T_c растет с ростом молекулярной массы. Зависимость T_c от молекулярной массы прекращается, когда молекула приобретает гибкость, характерную для высокополимера, а это происходит, когда длина макромолекулы становится заметно больше длины сегмента. Так, T_c полистирола с ростом молекулярной массы до 10 тыс. увеличивается быстро, а дальше вплоть до молекулярной массы 20 тыс. растет незначительно, достигая предела (100°C) при молекулярной массе 20—30 тыс.

Пластификаторы уменьшают T_c и тем самым расширяют интервал, в котором полимер сохраняет гибкость и деформируемость. Пластификаторы— это обычно жидкости, обладающие малой летучестью, высокой температурой кипения и низкой температурой замерзания. В них свободный объем больше, чем свободный объем полимера, поэтому введение пластификатора увеличивает свободный объем в системе и приводит к снижению T_c . Увеличение свободного объема приводит также к снижению межмолекулярного взаимодействия. Снижение межмолекулярного взаимодействия особенно выражено, если в полимере есть сильные межмолекулярные связи, например водородные. Если пластификатор подобран правильно, он экранирует полярные группы, препятствуя образованию связей полимер—полимер. Это также снижает T_c . Чем больше добавлено пластификатора, тем сильнее снижается T_c .

Химическая модификация полимера, направленная на снижение T_c , осуществляется разными путями. Так, вводя боковые заместители типа углеводородных радикалов, можно снизить T_c . Полиметилметакрилат имеет $T_c=105^\circ$, при замене радикала CH_3 — в эфирной боковой группе на C_2H_5 —, C_3H_7 —, C_4H_9 — (этил-, пропил-, бутилметакрилаты) T_c снижается соответственно до 65, 38, 20° . Неполярные группы можно вводить в основную цепь макромолекулы, получая сополимеры. Так, полистирол имеет $T_c=100^\circ$, а полибутадиен — 100° . Соплимеры бутадиена и стирола имеют температуры стеклования, промежуточные между $+100$ и -100°C . Прямая пропорциональность между величиной T_c и составом сополимера, как правило, не соблюдается.

10.2. Механические свойства стекол

Поскольку в стеклообразном состоянии сегменты лишены возможности совершать тепловые перемещения в соседние положения из-за отсутствия достаточного свободного объема, можно сделать вывод, что стеклообразный полимер не способен к большим деформациям. В действительности же стеклообразный полимер способен деформироваться без разрушения на сотни процентов, хотя и не способен самопроизвольно сокращаться после снятия нагрузки.

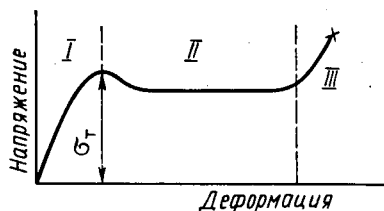


Рис. 10.2. Схематическое изображение кривой напряжение — деформация стеклообразного полимера:

σ_T — предел вынужденной эластичности (предел текучести). Звездочкой показан момент разрушения

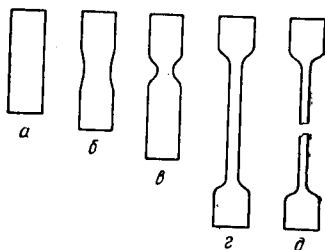


Рис. 10.3. Различные стадии деформации стеклообразного полимера:

а — исходный образец; б — незначительное уменьшение поперечного сечения за счет увеличения общей длины; в — начало образования шейки; г — весь образец перешел в шейку, кроме тех его частей, которые находятся в зажимах динамометра; д — разрушение образца

На рис. 10.2 приведена кривая напряжение — деформация стеклообразного полимера. Весь процесс растяжения условно делится на три стадии. На первой стадии полимер растягивается упруго. Деформация достигается за счет увеличения межмолекулярных расстояний, валентных углов или малого смещения (без разрушения) узлов флуктуационной сетки. Происходит увеличение свободного объема при неизменной температуре за счет действия механических напряжений. На рис. 10.3 схематически изображен внешний вид образцов на разных стадиях растяжения. Видно, что на первой стадии не происходит изменения формы образца: он удлиняется как единое целое. Деформация на первой стадии составляет доли процента или несколько процентов.

Всякий образец полимера, даже внешне абсолютно однородный, имеет микродефекты структуры. Чаще всего это дефекты на поверхности, возникшие при изготовлении образца (изделия, детали и т. п.). Однако возникают и внутренние микродефекты. Они связаны либо также с процессом получения образца (частицы пыли, пузырьки воздуха и т. д.), либо с возникновением особенно крупных флуктуаций плотности, больших по размеру узлов флуктуаци-

онной сетки или больших микропустот, возникших в результате концентрирования свободного объема.

Дефекты структуры всегда являются концентраторами напряжений. Пример концентрации напряжения на микротрещине показан на рис. 10.4. При среднем напряжении σ величина перенапряжения σ' в вершине трещины (показано стрелками) может превышать σ в десятки раз. Действующее в вершине микротрещины перенапряжение σ' приводит к вынужденному перемещению части сегментов или групп сегментов (надмолекулярных структур), расположенных в непосредственной близости от вершины. Перемещение сегментов или надмолекулярных структур* под действием механического напряжения облегчается тем, что в образце накоплен дополнительный свободный объем при растяжении на первой стадии.

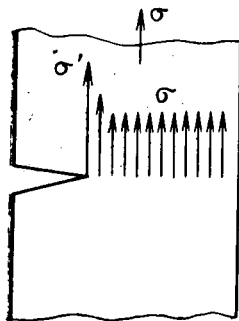


Рис. 10.4. Концентрация напряжений при растяжении образца, имеющего дефект в виде микротрещины

Перемещение сегментов в вершине микродефекта приводит к их ориентации в направлении действия силы, материал в этом месте упрочняется, трещина не растет далее, но продолжающееся растяжение приводит к тому, что область ориентации увеличивается. Следствием ориентации является уплотнение материала, и в том месте, где произошла ориентация сегментов, на образце возникает шейка (см. рис. 10.3).

Возникновение шейки в образце совпадает с появлением максимума на кривой $\sigma-\epsilon$. После возникновения шейки напряжение в образце несколько снижается. Это, по-видимому, тиксотропный эффект, подобно тому, как мокрый песок на берегу образует твердый малодеформируемый слой, который однако становится жидким и легко деформируемым, если его перемешать, разрушив существующую в нем исходную тиксотропную структуру. Одной из причин появления «горбика» на кривой $\sigma-\epsilon$ может быть также наличие остаточных напряжений в образце, которые реализуются в точке максимума и снижают внешнее усилие.

Напряжение, соответствующее максимуму на кривой $\sigma-\epsilon$, обозначают σ_T .

При дальнейшем растяжении образца область шейки растет постепенно до тех пор, пока весь образец не перейдет в шейку (см. рис. 10.3). Напряжение остается при этом постоянным и на кривой $\sigma-\epsilon$ возникает горизонтальный участок (II на рис. 10.2). Ориента-

* Перемещение надмолекулярных структур в плотной массе полимера может осуществляться по механизму, близкому у дислокационному. В этом смысле существует аналогия с механизмом деформации кристаллических полимеров.

ция сегментов в шейке оказывается практически предельной. Величина деформации на стадии II достигает сотен процентов.

Если образец освободить теперь из зажимов, то он, будучи, застеклованным, не сократится самопроизвольно. Исчезнет только упругая деформация (доли процента). Однако при нагревании выше T_c , как только сегменты обретут вновь способность к тепловым перемещениям, образец сократится до длины, близкой к исходной. Таким образом, при растяжении стеклообразного полимера возникает ориентация сегментов в направлении действия силы, т. е. разворачивание молекулярных клубков, а после нагревания выше T_c — свертывание макромолекул, переход их в прежнее состояние статистически свернутых клубков. Формально это явление похоже на высокоэластическую деформацию. Однако разворачивание клубков происходит вынужденно, под влиянием значительных внешних напряжений, а не в результате теплового движения.

Поэтому по предложению А. П. Александрова способность стеклообразных полимеров к большим деформациям называют явлением вынужденной эластичности, а сами деформации — вынужденно-эластическими.

После того как шейка сформировалась, процесс растяжения переходит в стадию III: образец растягивается как единое целое, перестройка надмолекулярной структуры теперь уже не происходит. Механизм деформации аналогичен таковому на первой стадии, но применительно к высокоориентированному образцу. Деформации составляют также несколько процентов или десятки процентов (стадия III, рис. 10.2).

Кривая, схематически изображенная на рис. 10.2, является полной кривой σ — ϵ стеклообразного полимера. Часто полную кривую не удастся получить, поскольку образец разрывается уже на второй стадии деформации.

Мы видели, что перемещение сегментов в процессе вынужденно-эластической деформации происходит под действием напряжения, а не в процессе теплового перемещения, поскольку таковое в стеклообразном состоянии отсутствует. Однако определенный запас тепловой энергии в полимере имеется и при $T < T_c$. С ростом температуры в области ниже T_c запас тепловой энергии сегментов увеличивается и требуется все меньше внешней механической энергии для перемещения сегментов и развития вынужденно-эластической деформации. Поэтому предел вынужденной эластичности уменьшается с ростом T . Формы кривой σ — ϵ при разных температурах приведены на рис. 10.5. При понижении температуры не только увеличивается предел вынужденной эластичности, но и сама кривая вырождается, становится неполной. Разрушение образца может произойти даже раньше, чем достигнут предел вынужденной эластичности σ_t . При $\sigma < \sigma_t$ разрушение, естественно, происходит при очень малых деформациях (доли процента), а это означает, что полимер при низких температурах ведет себя как хрупкий, не

способный не только к высокоэластическим, но также и к вынужденно-эластическим деформациям.

В гл. 9 было показано, что время релаксации экспоненциально зависит от абсолютной температуры:

$$\tau = \tau_0 e^{U/RT}, \quad (10.1)$$

где U — энергия активации, т. е. тот (по аналогии с химической реакцией) потенциальный барьер, который необходимо преодолеть, чтобы осуществилось перемещение сегмента из исходного положения в соседнее, незанятое (дырка).

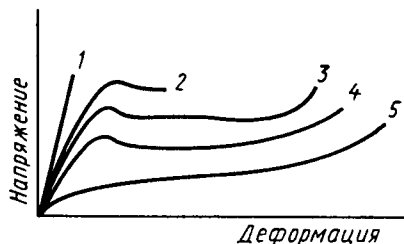


Рис. 10.5. Влияние температуры на вид кривых напряжение — деформация для стеклообразных полимеров: $T_1 < T_2 < T_3 < T_4 < T_5$; 1 — при $T_1 < T_{хр}$; 5 — при $T_5 > T_c$

Если рассматривать деформацию стеклообразного полимера с точки зрения зависимости (10.1), то можно сделать вывод, что в точке стеклования энергетический барьер U на пути перемещения сегмента столь велик, что процесс этот становится невозможным. Если под действием внешнего напряжения все-таки перемещения реализуются, что приводит к вынужденно-эластической деформации, это означает, что под действием деформирующей

силы энергетический барьер стал меньше. Можно сказать, что энергия активации U является функцией напряжения $U = U_0(\sigma)$. Ее можно выразить следующим образом: $U = U_0 - a\sigma$. Теперь можно изменить выражение (10.1) и получить формулу Александрова—Гуревича:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U_0 - a\sigma}{RT}}. \quad (10.2)$$

В формуле (10.2) мы зафиксировали таким образом зависимость времени релаксации в полимере от напряжения. Релаксационные процессы происходят не только под влиянием теплового движения, но и под влиянием действующей силы, т. е. тогда, когда сегмент накапливает суммарный запас тепловой и механической энергии, достаточный для преодоления энергетического барьера. В стеклообразном состоянии вклад механической энергии является решающим: в его отсутствие релаксационные процессы вообще не происходят.

Это позволяет применять стеклообразные полимеры в качестве конструкционных материалов, изготавливая из них детали, работающие в условиях заданных деформаций или напряжений. Если стеклообразный полимер деформирован на определенную величину, но меньшую, чем деформация, соответствующая пределу вынуж-

денной эластичности, то и напряжение при этом меньше, чем σ_t . Релаксация напряжения при малой деформации практически незначительна и напряжение, возникшее при заданной деформации, сохраняется. Полимер сохраняет упругость. Это отличает стеклообразные полимеры от линейных эластомеров.

При очень длительном пребывании стеклообразного полимера под нагрузкой в нем под влиянием возникших напряжений накапливаются микроразрушения, разрывы отдельных, особенно сильно напряженных макромолекул, а также процессы старения. При этом полимер может и не разрушиться, но напряжение в нем несколько снижается. Это происходит не вследствие релаксации напряжений, как в эластомере, а в результате накопления микроразрушений.

Если начальная деформация в полимере превышает деформацию, соответствующую σ_t , то образование шейки обеспечивает значительную релаксацию напряжений. Начальное возникновение шейки в напряженном образце является актом разрушения, потери целостности, что в известной мере аналогично тому, как это происходит при обычном разрыве.

Для стеклообразных полимеров особенно важна способность выдерживать длительное действие внешней силы (нагрузки) при сохранении размеров в заданных пределах. Это определяется величиной и закономерностями ползучести. На рис. 10.6 показаны кривые ползучести полистирола при разных нагрузках. Видно, что при нагружении мгновенно увеличивается длина образца за счет развития упругой деформации (деформация пружины). Далее развивается замедленная упругость, качественно аналогичная развитию высокоэластической деформации (элемент Кельвина — Фойхта). Эта замедленная упругость характеризует развитие вынужденно-эластической деформации. Далее возможны два случая: либо деформация перестает увеличиваться после достижения определенной величины, либо она развивается непрерывно. В первом случае мы говорим, что имеет место затухающая ползучесть, во втором случае — незатухающая ползучесть. Последняя развивается как за счет истинно необратимой, так и за счет замедленной вынужденно-эластической деформации без образования шейки. Полимер может применяться как конструкционный материал только в том случае, если под действием заданной нагрузки в нем развивается затуха-

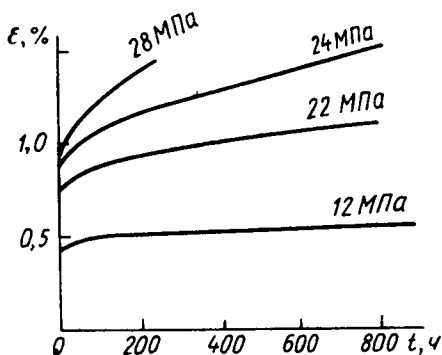


Рис. 10.6. Ползучесть полистирола при 25°C и разных величинах действующего напряжения

ющая ползучесть, позволяющая обеспечить относительное постоянство размеров детали в условиях эксплуатации.

Исследование поведения стеклообразных полимеров в условиях циклических деформаций позволяет обнаружить некоторые релаксационные переходы при $T \leq T_c$. На рис. 10.7 схематически показаны релаксационные переходы в полиметилметакрилате. Релаксационный переход, соответствующий T_c , называется главным или α -переходом. Другие переходы — это соответственно β - и γ -переход. Причины переходов, их молекулярный механизм не всегда можно однозначно установить. В случае полиметилметакрилата (ПММА)

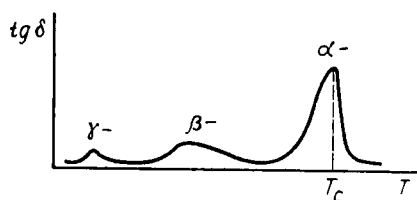


Рис. 10.7. Вторичные релаксационные переходы в стеклообразном полимере

установлено, что при частоте внешнего деформирующего напряжения 1 Гц α -переход наблюдается при $T = T_c = 100^\circ\text{C}$ и обусловлен, как мы знаем, тем, что именно при этих условиях сегменты в полиметилметакрилате следуют за изменением вектора напряжения. На эти перемещения затрачивается много механической энергии, которая переходит в теплоту за счет внутреннего

трения сегментов. При охлаждении до $T < T_c$ сегменты теряют подвижность и потери уменьшаются. При комнатной температуре (порядка 20°) каждое изменение вектора напряжения сопровождается поворотом (вращением) эфирной группы — COOCH_3 вокруг связи $\text{C}-\text{C}$, соединяющей эфирную группу с главной цепью. На эти перемещения затрачивается меньше энергии, чем на перемещение сегментов, поэтому высота пика, соответствующего β -переходу, меньше, чем высота пика α -перехода. Наконец, дальнейшее охлаждение «замораживает» и движения эфирных групп. Только в области температур около -267° частота вращения метильных групп в группах — COOCH_3 начинает совпадать с частотой поля, и мы наблюдаем γ -переход.

Релаксационные переходы в стеклообразных полимерах, β , γ и т. д., называются вторичными релаксационными переходами. Они оказывают существенное влияние на механические свойства, особенно на хрупкость и сопротивление ударным нагрузкам. В некоторых полимерах возможен только α - и β -переход. Иногда вторичные переходы оказываются практически вовсе незаметными.

10.3. Явление хрупкости полимерных стекол

Обычное оконное стекло всегда хрупко. Органическое стекло, как мы часто называем полиметилметакрилат, менее хрупко. Его можно уронить, не разбив. Если взять другие стеклообразные полимеры, такие, как полистирол, поливинилхлорид, поликарбонат и др.,

то окажется, что, во-первых, они все значительно менее хрупки, чем силикатное (оконное) стекло, а, во-вторых, что хрупкость их очень различается. Для нас стеклообразные полимеры ценны в первую очередь тем, что они обладают пониженной хрупкостью по сравнению с силикатным стеклом.

Определим понятие хрупкости и пути ее регулирования:

хрупкость — это способность стеклообразных полимеров разрушаться при малых деформациях, меньших, чем деформация, соответствующая пределу вынужденной эластичности.

На рис. 10.5 кривая 1 типична для хрупкого полимера. Полимер становится хрупким тогда, когда время до разрушения много меньше, чем время релаксации, и поэто-

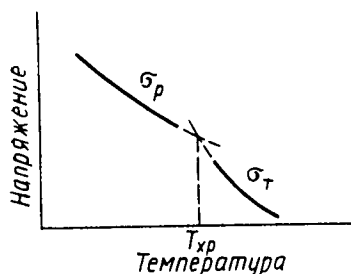


Рис. 10.8. Зависимость прочности σ_p и предела вынужденной эластичности σ_t от температуры:

$T_{хр}$ — точка пересечения кривых

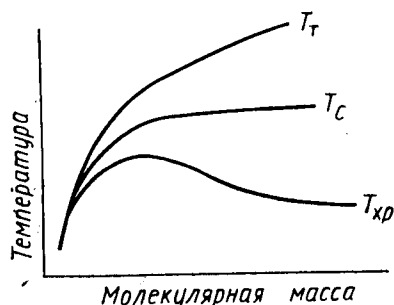


Рис. 10.9. Зависимость температур текучести (T_t), стеклования (T_c), хрупкости ($T_{хр}$) от молекулярной массы полимера

му никакой перегруппировки сегментов под действием силы не происходит. Это и определяет незначительную величину деформации при разрушении. Вынужденно-эластические деформации в хрупких полимерах развиться не успевают, но вследствие наличия остаточного свободного объема в стеклообразном полимере (порядка 2,5%) происходит его хрупкое разрушение при деформации около 1% (или немного больше), а разрушение силикатных стекол — при деформации около 0,1%.

Хрупкость полимерных стекол принято оценивать по величине температуры хрупкости $T_{хр}$. Чем выше $T_{хр}$, тем более хрупким считается полимер.

Температура хрупкости — это температура, при которой полимер разрушается в момент достижения предела вынужденной эластичности. Чтобы определить $T_{хр}$, строят зависимость предела вынужденной эластичности σ_t от температуры. Как это следует из рис. 10.5, σ_t увеличивается с уменьшением температуры. Зависимость σ_t — T приведена на рис. 10.8. Когда температура становится

ниже $T_{\text{хр}}$, вынужденная эластичность не развивается, и тогда определяют прочность полимера σ_p , который стал хрупким. На рис. 10.8 приведена также кривая зависимости σ_p от температуры. Точка пересечения кривых (или продолжения кривых — пунктир) и определяет $T_{\text{хр}}$.

Зная $T_{\text{хр}}$ и T_c , можно определить интервал температур, в котором полимер ведет себя как упругий нехрупкий материал. Если эластомеры применяют при температуре в пределах интервала высокоэластичности (между температурами стеклования и текучести), то стеклообразный полимер (пластмассу) применяют в интервале вынужденной эластичности ($T_c - T_{\text{хр}}$). Полиметилметакрилат можно применять как конструкционный материал, потому что для него $T_c = 110^\circ\text{C}$, а $T_{\text{хр}} = 10^\circ\text{C}$. Полистирол нельзя применять без специальной модификации его структуры, потому что для него $T_c = 100^\circ\text{C}$, а $T_{\text{хр}} = 90^\circ\text{C}$.

Температура хрупкости, как и T_c , зависит от молекулярной массы (рис. 10.9). При малой молекулярной массе, когда мы имеем дело с олигомером, значения T_c и $T_{\text{хр}}$ совпадают. Когда молекулы становятся достаточно длинными и, следовательно, появляется гибкость, T_c растет быстрее, чем $T_{\text{хр}}$, и возникает температурный интервал вынужденной эластичности ($T_c - T_{\text{хр}}$). При дальнейшем росте молекулярной массы $T_{\text{хр}}$ даже несколько понижается, что приводит к увеличению интервала вынужденной эластичности для высокомолекулярных полимеров.

Из рис. 10.9 видно также, что с ростом молекулярной массы непрерывно ухудшается способность полимеров к необратимым деформациям. Это отражается в росте температуры текучести с ростом молекулярной массы. Рис. 10.9 показывает улучшение эксплуатационных характеристик полимеров вообще (эластомеров и пластмасс) с ростом молекулярной массы: растут температурные интервалы высокоэластичности ($T_T - T_c$) и вынужденной эластичности ($T_c - T_{\text{хр}}$).

Для ряда полимеров увеличение молекулярной массы недостаточно для обеспечения нужной протяженности температурных интервалов эластичности и вынужденной эластичности (отсутствия хрупкости). Прибегают к другим путям расширения интервалов, тем более, что значительный рост молекулярной массы существенно затрудняет переработку полимеров.

Эластомеры для расширения температурного интервала высокоэластичности вулканизуют. Пластмассы для снижения температуры хрупкости модифицируют.

Снижение хрупкости достигают введением в полимер таких групп атомов, которые могли бы участвовать во вторичных релаксационных переходах. Так, в полиметилметакрилате при комнатной температуре наблюдается очень широкий β -переход. Подведенная механическая энергия, например энергия удара, расходуется на повороты боковых эфирных групп в ПММА так, что рост возника-

ющих трещин прекращается и полимер не разрушается. Вторичные релаксационные переходы, снижающие хрупкость, наблюдаются в поликарбонате, полиэтилентерефталате и других полимерах.

Если вторичные релаксационные переходы отсутствуют в нужной температурной области, как, например, в полистироле, то полимер модифицируют, вводя в него эластомеры. Эластомеры образуют в хрупкой матрице полистирола множество мелких частиц, препятствующих росту трещин, возникших при ударе. Полистирол с диспергированным в нем эластомером называют «ударопрочным полистиролом», он становится хрупким лишь при значительном охлаждении.

Низкомолекулярные пластификаторы, которые, как мы видели, снижают T_c , снижают также и $T_{хр}$. Однако T_c при этом снижается быстрее, чем $T_{хр}$, и поэтому интервал $T_c - T_{хр}$ уменьшается с увеличением содержания пластификатора.

Температура хрупкости определяет морозостойкость полимеров. Методы определения морозостойкости — это, как правило, методы определения той температуры, при которой полимер начинает хрупко разрушаться. Так, полимер в виде брусочка, закрепленного консольно, охлаждают, определяя температуру, при которой он разрушается под действием заданного груза, падающего на него. Другой способ, применяющийся для пленочных материалов, состоит в том, что пленку сгибают в виде петли и охлаждают. Температура, при которой сплющивание петли приводит к излому пленки, характеризует морозостойкость пленки. Все методы определения морозостойкости так или иначе состоят в определении температуры, при которой полимер хрупко разрушается либо в условиях действия нагрузки заданной величины, либо деформирования на заданную величину. Методы определения морозостойкости имеют прикладное значение и приводятся в соответствующих ГОСТах. Температура, характеризующая морозостойкость, сильно зависит от метода ее определения и обычно не совпадает с $T_{хр}$, определенной, как показано на рис. 10.8.

Количественной характеристикой способности полимера к хрупкому разрушению является ударная вязкость. Она определяется как отношение работы разрушения полимера падающим грузом к площади поперечного сечения образца. Работа разрушения определяется площадью под кривой напряжение — деформация (см. рис. 9.10) и зависит, следовательно, как от прочности полимера, так и от величины деформации при разрушении.

Итак, при охлаждении полимеров до $T = T_c$ свободный объем становится недостаточным для теплового перемещения сегментов. Это проявляется в потере полимером эластичности или способности к самопроизвольному сокращению после деформации. Однако сегменты сохраняют способность к перемещению под действием внешней силы без разрушения полимера. Наблюдающаяся при

этом значительная вынужденно-эластическая деформация не исчезает в стеклообразном полимере после снятия нагрузки, хотя и обусловлена разворачиванием молекулярных клубков под действием внешнего деформирующего усилия. Охлаждение полимера до температуры ниже T_c может привести и к потере способности к вынужденно-эластической деформации — полимер перейдет в хрупкое состояние. Существенно важной чертой полимерных стекол является то, что и при $T < T_c$ в них самопроизвольно происходят релаксационные переходы, связанные с перемещением молекулярных группировок, меньших, чем размер сегмента. Это приводит к диссипации энергии, в том числе и энергии удара, и делает полимерные стекла существенно более стойкими к удару по сравнению с низкомолекулярными силикатными стеклами.

ГЛАВА 11

Реология расплавов и растворов полимеров

Известно, что при деформировании полимеров в них развивается два вида деформации: обратимая эластическая и необратимая вязкая. Равновесный модуль полимера слабо зависит от температуры (см. гл. 8): он пропорционален абсолютной температуре. В то же время интенсивность теплового движения с ростом температуры сильно возрастает. Это в целом приводит к тому, что с ростом температуры доля необратимой деформации в общей величине деформации полимера непрерывно увеличивается. Пусть $\varepsilon = \varepsilon_{эл} + \varepsilon_{необр}$, где ε — общая деформация, а $\varepsilon_{эл}$ и $\varepsilon_{необр}$ — соответственно упругая и необратимая составляющие деформации. Температура, при которой в общей деформации начинает преобладать $\varepsilon_{необр}$, называется температурой текучести. Этой температуре соответствует перегиб на термомеханической кривой, который показывает, что полимер перешел в вязкотекучее состояние (см. рис. 7.6).

Надо постоянно помнить, что и в вязкотекучем состоянии некоторая доля деформации полимера является обратимой. В общей величине деформации в вязкотекучем состоянии доля обратимой высокоэластической деформации может быть значительной.

Реология изучает течение жидкостей, в которых наряду с вязкой существует и заметная обратимая деформация. Название «реология» происходит от греческого слова «рео», что означает «течение», «течь». Предметом изучения реологии являются не только полимеры, но также и неполимерные вязкоупругие системы. Одним из наиболее знакомых нам примеров такого рода является тесто. Кусок теста можно растянуть и, отпустив, наблюдать его сокращение (обратимая деформация). Однако он при этом не восстановит форму полностью: в нем сохранится остаточная деформация — необратимая деформация вязкого течения.

Реология изучает главным образом свойства полимеров в вязкотекучем состоянии или, как мы говорим для упрощения, свойства расплавов полимеров. (В строгом смысле слова, расплавами полимеров можно называть только расплавленные кристаллические полимеры.)

Реология полимеров является теоретической основой их переработки. Только зная основы реологии, можно рассчитать скорость движения расплава полимера по каналам формирующего инструмента и определить условия, необходимые для заполнения расплавом пресс-форм, т. е. обеспечить получение изделия нужного качества. Некоторые полимеры невозможно перевести в вязкотекучее состояние из-за их склонности к термодеструкции и механодеструкции при высоких температурах. Такие полимеры перерабатываются в виде растворов (например, получение пленки из ацетата целлюлозы с последующим удалением растворителя). Поэтому предметом реологии полимеров являются не только их расплавы, но и растворы.

11.1. Типы реологического поведения полимеров

Реологическое поведение полимеров определяется не только температурой, но и природой полимера, его молекулярной массой и молекулярно-массовым распределением, а также напряжением и скоростью сдвига, при которых осуществляется течение раствора или расплава. Поэтому нельзя характеризовать реологические свойства полимера по одной величине, скажем, по вязкости. Охарактеризовать реологическое поведение полимера можно, лишь установив зависимость вязкости от напряжения или от скорости сдвига либо зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига и получив при этом *кривые течения*.

Наиболее простым является случай, когда напряжение сдвига в полимере пропорционально скорости сдвига (рис. 11.1, кривая 1). С ростом напряжения сдвига пропорционально увеличивается скорость сдвига:

$$\tau = \eta_0 \dot{\gamma}. \quad (11.1)$$

Выражение (11.1) представляет собой закон Ньютона, где τ — напряжение сдвига, Н/м², Па; $\dot{\gamma}$ — скорость сдвига, с⁻¹; η_0 — коэффициент пропорциональности между напряжением и скоростью сдвига, называемый коэффициентом вязкости или просто вязкостью, Н·с/м² или Па·с.

Кривая 1 на рис. 11.1 является, таким образом, простейшей кривой течения. Получить ее можно следующим образом. Представим себе некоторый объем жидкости, заключенный между двумя параллельными плоскостями (рис. 11.2), например каплю глицерина между стеклянными пластинками. Пусть на верхнюю пластинку действует сила F ; тогда на каждый квадратный метр пласт-

тинки площадью A м² действует напряжение сдвига $\tau = F/A$ Н/м². Под действием напряжения сдвига τ пластинка сместится на расстояние Δl . Интенсивность сдвига зависит, конечно, и от расстояния между пластинками. Если $\Delta l = 1$ см, то при зазоре между пластинками $l_0 = 1$ м сдвиг вообще трудно заметить, а при зазоре $l_0 = 1$ мм деформация сдвига окажется огромной. Поэтому относительная (безразмерная) деформация сдвига $\gamma = \Delta l/l_0$, а скорость деформации сдвига $\dot{\gamma} = d\gamma/dt$ имеет размерность с⁻¹, как отноше-

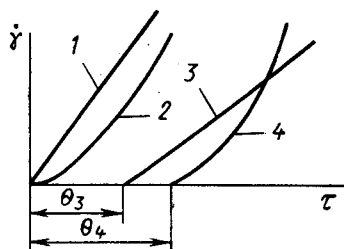


Рис. 11.1. Различные типы кривых течения (реологических кривых):

зависимость скорости сдвига $\dot{\gamma}$ от напряжения сдвига τ : 1 — для идеальной ньютоновской жидкости; 2 — для псевдопластичной жидкости; 3 — для идеально пластичного тела; 4 — для неидеально пластичного тела. θ_3 и θ_4 — пределы сдвига соответственно идеально и неидеально пластичного тела

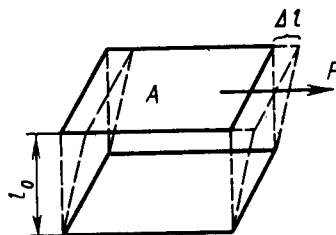


Рис. 11.2. Схема деформации сдвига жидкости между плоскостепараллельными пластинами

ние к единице времени безразмерной величины γ . Увеличивая напряжение сдвига и измеряя его скорость, можно построить кривую l (рис. 11.1). Такой тип кривой течения характерен для полимеров с узким молекулярно-массовым распределением и при переработке полимеров встречается сравнительно редко. Обычно с ростом напряжения сдвига скорость течения растет быстрее, чем это следует из закона Ньютона (кривая 2, рис. 11.1). Полимеры, поведение которых в процессе течения описывается этой кривой, называют псевдопластичными жидкостями. Нетрудно сообразить, что ускорение течения, показанное кривой 2, обусловлено такими изменениями структуры полимера в процессе течения, которые приводят к падению вязкости. Чем больше напряжение сдвига, тем меньше вязкость (рис. 11.3, кривая 2). Падение вязкости с ростом напряжения сдвига называют аномалией вязкости, а величину вязкости, зависящую от напряжения сдвига, — эффективной вязкостью.

Мы видим, что для большинства полимеров (растворов или расплавов) величина вязкости не может дать представления о рео-

логических свойствах; в этих случаях необходимо получить полную кривую течения, т. е. зависимость вязкости (или скорости сдвига) от напряжения сдвига.

При введении наполнителя (особенно волокнистого) в полимеры частицы наполнителя образуют цепочечные структуры, соединяющиеся в пространственный каркас, обладающий значительной упругостью. При наложении напряжения сдвига такие системы сначала не текут, т. е. напряжение сдвига растет, а скорость течения остается нулевой, как это показано на рис. 11.1 (кривые 3 и 4). Возникает некоторое предельное напряжение сдвига — *предел текучести*, после которого система течет либо как ньютоновская, либо как неньютоновская жидкость (соответственно кривые 3 и 4). Полимеры, течение в которых начинается при любом напряжении сдвига, называют *вязкими*; полимеры, обладающие предельным напряжением сдвига, ниже которого течение не возникает, называют *пластичными*.

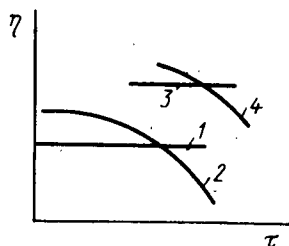


Рис. 11.3. Различные типы зависимости вязкости от напряжения сдвига полимеров, кривые течения которых приведены на рис. 1:

1 — ньютоновская жидкость; 2 — псевдопластичная жидкость; 3 — идеально пластичное тело; 4 — реальное (неидеальное) пластичное тело

11.2. Приборы для получения кривых течения

Приборы для определения вязкости называют вискозиметрами. Большинство их можно разделить на две группы: капиллярные и ротационные. В капиллярных (рис. 11.4, а) полимер запрессовывается в рабочую камеру 1 и под давлением плунжера 2 продавливается через капилляр 3, из которого выходит струя 4, диаметр которой несколько больше диаметра капилляра. Увеличивая давление на плунжер, мы измеряем скорость его перемещения и по полученным данным строим кривую течения в координатах, приведенных на рис. 11.1 или 11.3. Условия сдвига в капиллярном вискозиметре очень близки к условиям, в которых полимер перерабатывается методом литья под давлением или экструзией (шприцеванием), если имеется возможность задать давления в рабочей камере, близкие к производственным.

Можно запрессовать полимер в зазор между двумя цилиндрами, из которых один вращается, а другой неподвижен, как это показано на рис. 11.4, б. К внутреннему подвижному цилиндру приложен определенный крутящий момент, например, действием грузов, перекинутых через блоки, либо этот цилиндр соединен с мотором, обеспечивающим заданное число оборотов. На ось внутреннего цилиндра наклеивается тензодатчик, измеряющий напряжение, возникающее при вращении с заданной скоростью. Эти данные являются основой для построения кривой течения, как и в

случае капиллярного вискозиметра. Ротационные приборы позволяют измерить не только скорость необратимой деформации, но и величину упругой (высокоэластической) деформации. Для этого нужно только остановить внутренний цилиндр и наблюдать его медленное перемещение в обратном направлении, которое прекратится, как только исчезнет высокоэластическая деформация.

В некоторых приборах в качестве рабочего узла применяется не цилиндр, а конус, опирающийся на плоскость. Конус вращается и деформирует полимер, находящийся между конусом и плоскостью. Используются и другие типы рабочих узлов.

11.3. Закон течения полимеров

Деформация идеально упругого тела описывается законом Гука (деформация пропорциональна приложенному напряжению). Деформация идеально вязкого тела описывается законом Ньютона (скорость деформации пропорциональна приложенному напряжению). Большинство тел не

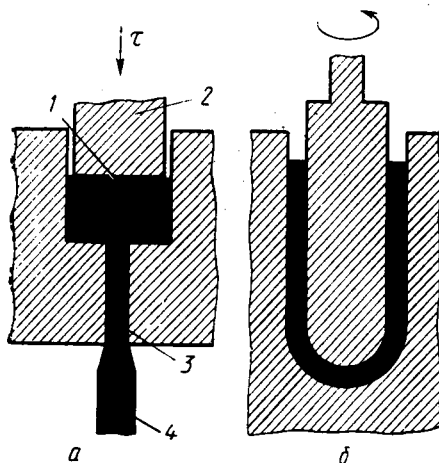


Рис. 11.4. Схема рабочего узла капиллярного (а) и ротационного (б) вискозиметров:

1 — расплав полимера в рабочей камере; 2 — плунжер, создающий напряжение сдвига τ ; 3 — капилляр, в котором течет расплав полимера; 4 — струя полимера, выходящая из отверстия капилляра

являются идеально упругими или идеально вязкими. Важнейшей научной проблемой является поэтому формулировка закона, который бы описывал деформацию реальных тел, в которых нельзя пренебречь изменениями структуры при деформации.

Для полимеров наиболее типична кривая течения 2 (рис. 11.1 и 11.3). Наибольшее распространение для ее описания получила формула

$$\tau = \eta \dot{\gamma}^n, \quad (11.2)$$

которая от закона Ньютона (11.1) отличается тем, что в нее скорость сдвига входит в степени n . Это выражение и получило название *степенного закона течения*. Сравнить закон Ньютона и степенной закон можно, изобразив экспериментальные данные в логарифмических координатах:

$$\lg \tau = \lg \eta_0 + \lg \dot{\gamma}, \quad (11.3)$$

$$\lg \tau = \lg \tau_1 + n \lg \dot{\gamma}. \quad (11.4)$$

Как видим, оба уравнения в логарифмических координатах выражаются прямой линией, однако тангенс угла наклона кривой, построенной по уравнению (11.3), равен единице, а тангенс угла наклона кривой, построенной по уравнению (11.4), равен n , что и показано на рис. 11.5. Экспериментальные данные, полученные для растворов или расплавов полимеров с помощью вискозиметра, хорошо описываются прямыми линиями в координатах рис. 11.5. Это несомненное удобство, так как при необходимости рассчитать скорость течения полимера в том или ином типе оборудования для переработки можно взять из справочной литературы значение показателя степени n и, измерив вязкость полимера при одном значении напряжения или скорости сдвига, получить всю кривую течения. Показатель степени n носит название *индекс течения*. Он мало зависит от скорости и напряжения сдвига. Можно считать его постоянным при изменении скорости или напряжения сдвига в 100—1000 раз. Это значит, что при таком большом изменении напряжения сдвига логарифм скорости сдвига пропорционален логарифму напряжения сдвига, т. е. соблюдается степенной закон течения (11.2).

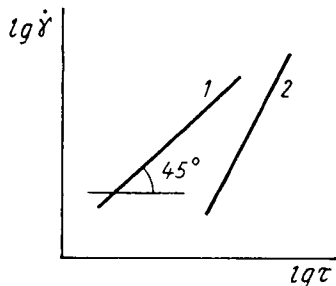


Рис. 11.5. Кривые течения в логарифмических координатах для ньютоновской (1) и псевдопластичной жидкости (2)

В технологической практике часто для оценки вязкости раствора или расплава полимера применяют показатель, называемый *показателем текучести расплава* (ПТР). Он ничего общего не имеет с индексом течения. Показатель текучести расплава определяют в граммах полимера, прошедшего через капилляр стандартного диаметра и длины за определенное время при определенных температуре и давлении. Параметры капилляра, время, температура и давление регламентированы стандартами или техническими условиями данной отрасли производства. Чем больше показатель текучести расплава, тем больше текучесть расплава, т. е. тем меньше вязкость.

11.4. Механизм течения полимеров

Согласно теории Я. И. Френкеля и Г. Эйринга течение жидкостей осуществляется перемещением (перескоком) отдельных молекул в соседнее положение, если оно свободно. Перескоки эти происходят в жидкости всегда и в отсутствие течения просто под действием флуктуаций тепловой энергии. Течение же возникает тогда, когда на жидкость действует напряжение сдвига, как это

показано на рис. 11.6. Наличие напряжения делает более вероятным перескоки молекул в направлении действующего напряжения. Под действием флуктуаций тепловой энергии молекула 1 колеблется возле положения равновесия, причем число колебаний до перескока может быть велико и даже для низкомолекулярных маловязких жидкостей может составлять несколько тысяч. В некоторый момент времени происходит перескок этой молекулы из положения 1 в положение 2, соответствующий моменту, когда молекула накопила запас энергии, достаточный для преодоления взаимодействия с соседями.

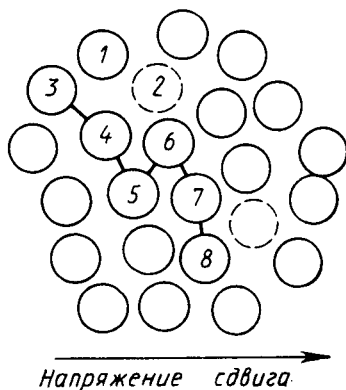


Рис. 11.6. Схема, поясняющая механизм течения низкомолекулярной и высокомолекулярной жидкости под действием напряжения сдвига τ

Совершенно очевидно, что любой запас энергии недостаточен для перескока, если соседние с молекулой места заняты другими молекулами. Иными словами, для перескока необходимо наличие «дырки» по соседству с «горячей» молекулой. После перескока место 1 оказывается вакантным. Молекулы перемещаются в направлении действия напряжения, «дырки» — в обратном направлении.

Особенность течения в полимерах состоит в том, что в них длинные гибкие цепные молекулы не могут перемещаться как единое целое. Как упругая высокоэластическая деформация, так и деформация вязкого течения осуществляется путем последовательного перемещения сегментов макромолекул. Это значит, что макромолекула, являющаяся совокупностью сегментов 345678 (рис. 11.6), при наличии «дырки» в положении 2 может деформироваться так, что сегмент 3 перейдет в положение 2. Далее при наличии дырок по соседству с сегментами 7 или 8 произойдет их перемещение; на освободившееся место перейдут сегменты 5 или 6 и т. д., что приведет к смещению (вязкому течению) всей макромолекулы.

Сегмент макромолекулы тем легче перейдет в соседнее положение, чем больше запас тепловой энергии в системе (чем выше температура) и чем слабее интенсивность межмолекулярного взаимодействия и меньше потенциальный барьер вращения в макромолекуле. Если запас тепловой энергии сегмента kT , а энергия межмолекулярного и внутримолекулярного взаимодействия в расчете на сегмент U , то вероятность перескока сегмента из положения 1 в соседнее положение 2 равна:

$$W_{1-2} = v_0 e^{-U/RT}, \quad (11.5)$$

где ν_0 — собственная частота колебаний сегмента возле положения равновесия. В полярном полимере U велико и вероятность перескока мала. Если число сегментов в макромолекулах двух сравниваемых полимеров одинаково, то вязкость больше у того из них, в котором меньше вероятность W_{1-2} перехода сегмента в соседнее положение.

Сегменты перестают совершать тепловые перемещения в соседнее положение тогда, когда общий объем всех «дырок» (свободный объем) в полимере становится равным 2,5% от общего объема полимера. Когда свободный объем достигает этой величины, полимер переходит в стеклообразное состояние — вязкое течение прекращается.

Таким образом течение полимера возможно только в том случае, когда имеется достаточное количество дырок, т. е. достаточный свободный объем. Если же свободный объем превышает 2,5%, то для осуществления течения необходим такой запас тепловой энергии, который бы позволил преодолеть взаимодействие сегмента с соседями (U).

Молекулярный механизм течения полимера можно представить следующим образом. Перемещение сегментов под действием деформирующей силы приводит к изменению формы молекулярных клубков, которые вытягиваются в направлении действия силы. Деформация клубков приводит к разрушению части узлов флуктуационной сетки (узлы зацеплений и ассоциаты сегментов). Сетка потому и называется флуктуационной, что ее узлы, распавшиеся в одном месте, затем восстанавливаются в другом. Если деформацию осуществлять бесконечно медленно, так чтобы успевали релаксировать возникающие упругие напряжения, то течение происходило бы при практически неизменной надмолекулярной структуре. При определенной скорости течения надмолекулярная структура изменяется в результате ориентации макромолекул в процессе течения, однако она восстанавливается полностью после снятия действующих напряжений.

11.5. Аномалия вязкости

На рис. 11.3. показаны кривые течения ньютоновской и псевдопластичной жидкости. Полимеры с узким молекулярно-массовым распределением являются ньютоновскими жидкостями. Считается, что молекулярно-массовое распределение узкое, если $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,02-1,05$. Полимеры с узким молекулярно-массовым распределением обладают упругостью, не уступающей упругости полимеров с широким молекулярно-массовым распределением. Таким образом, полимеры с узким ММР имеют величину эластической деформации такого же порядка, как и полимеры с широким ММР, однако первые текут как ньютоновские жидкости, а вторые как неньюто-

новские, обладающие аномалией вязкости. Для того чтобы понять причины возникновения аномалии вязкости, рассмотрим вначале течение полимера с узким молекулярно-массовым распределением.

Если течение полимера осуществляется при умеренных скоростях, то величина эластической деформации достигает 100—200%. Значительное увеличение скорости деформации приводит к росту $\epsilon_{эл}$, которая может в пределе достигнуть 500%. Это значит, что молекулярные клубки удлинились в 6 раз. При такой большой упругой деформации клубки сильно напряжены: они запасли большой избыток упругой энергии. Начиная с некоторого предельного значения запасенной упругой энергии, сегменты перестают участвовать в перескоках под действием тепловой энергии, потому что механическая энергия, ориентирующая сегменты вдоль действия силы, оказывается больше запаса тепловой энергии. Течение в такой системе прекращается.

Можно иллюстрировать это явление примером. Пусть мы подвергнем сдвигу пригоршню относительно коротких цепочек, не связанных друг с другом, каждая из которых набрана из множества коротких звеньев. Если в определенный момент жестко склеить звенья каждой цепи в местах их соединения, то цепь станет жесткой и вся совокупность цепочек потеряет «текучесть».

Как только молекулярные клубки окажутся предельно напряженными, весь поток полимера становится упругим, нетекучим. В результате теряется контакт со стенками канала, струя расплава, ставшая резиноподобной, отрывается от стенок и быстро проходит канал. Мы отмечаем резкий рост количества полимера, прошедшего через канал при данном напряжении сдвига, т. е. скачок расхода. Явление скачкообразного роста расхода при достижении определенного критического значения напряжения сдвига в канале носит название *срыва струи*.

Характерны изменения внешнего вида струи полимера, выходящего из канала. При приближении к критическому напряжению сдвига на поверхности струи появляются матовость, затем шероховатость, а потом и неровности разного вида, потому что струя при движении в канале то отрывается от его стенок, то прилипает вновь. При достижении критического напряжения неровности могут быть настолько значительными, что форма струи совершенно искажается и даже происходит ее частичное разрушение с образованием отдельных кусков полимера неправильной формы.

Теперь рассмотрим течение полимера с широким молекулярно-массовым распределением с $\bar{M}_w/\bar{M}_n \geq 1,2$. При малых напряжениях сдвига течение происходит подобно тому, как мы видели это для полимеров с узким ММР. В этой области кривой течения вязкость не зависит от скорости сдвига (рис. 11.3, кривая 2). Начиная с некоторого напряжения сдвига, макромолекулы с наибольшей длиной (наибольшей молекулярной массой) оказываются предельно

деформированными *, подобно тому, как это происходит в полимере с узким молекулярно-массовым распределением при достижении критического напряжения сдвига. Такие клубки с наибольшей молекулярной массой перестают участвовать в сегментальном движении и перемещаются в потоке как единые жесткие образования. Прекращение сегментального движения в части полимера приводит к снижению расхода энергии в потоке и увеличению скорости течения в целом. Увеличение скорости течения при данном напряжении сдвига в соответствии с законом Ньютона (11.1) указывает на снижение вязкости.

Дальнейшее увеличение напряжения сдвига приводит к тому, что и другие макромолекулярные клубки, уже с меньшим значением молекулярной массы становятся упругонапряженными и также перестают участвовать в сегментальном движении. Это приводит к дальнейшему постепенному снижению вязкости с ростом напряжения сдвига.

Таким образом, причиной аномалии вязкости является не разрушение надмолекулярной структуры полимера при течении, поскольку полимер с узким молекулярно-массовым распределением обладает такой же надмолекулярной структурой, как и полимер с широким молекулярно-массовым распределением, но не обладает аномалией вязкости. Причина аномалии вязкости полимера с широким ММР состоит в постепенном «выведении» из процесса сегментального течения макромолекул с все меньшей молекулярной массой, что ведет к снижению затрат энергии на поддержание потока, т. е. к снижению вязкости с ростом напряжения сдвига.

Если полимер имеет очень широкое молекулярно-массовое распределение, то даже при малых напряжениях сдвига течение расплава является неньютоновским и мы наблюдаем постоянное снижение вязкости с ростом напряжения сдвига.

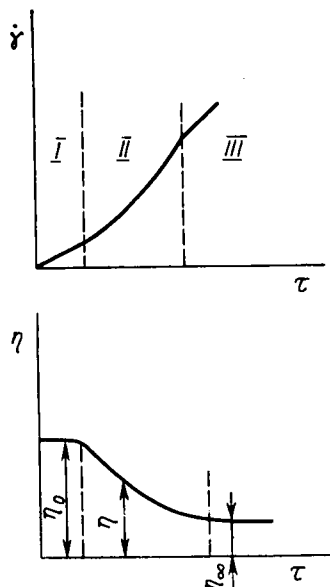


Рис. 11.7. Зависимость скорости сдвига и вязкости от напряжения сдвига τ :

полные реологические кривые. Области напряжений сдвига I и III соответствуют течению с постоянной вязкостью; II — область структурной вязкости, где эффективная вязкость η зависит от напряжения сдвига

* Чем больше размер клубка, тем больше различаются скорости перемещения его концов в поле сдвига, тем больше усилие, приводящее к разворачиванию клубка.

При достижении определенного напряжения сдвига полимер с широким молекулярно-массовым распределением также претерпевает срыв струи, хотя все явления, сопутствующие срыву, развиваются здесь менее резко по сравнению с полимером с узким молекулярно-массовым распределением.

У растворов полимеров общая деформация и ориентация клубков может и не приводить к потере раствором способности к течению. В этом случае при некотором напряжении сдвига достигается ситуация, когда надмолекулярные структуры (ассоциаты макромолекул) предельно разрушены, клубки макромолекул предельно ориентированы, структура раствора больше не меняется и вязкость снова перестает зависеть от напряжения сдвига. При этом можно получить так называемую полную кривую течения, показанную схематически на рис. 11.7. На участке I и III раствор течет, как ньютоновская жидкость, однако надмолекулярная структура системы столь различна в этих двух состояниях, что по вязкости они могут различаться в тысячи раз.

11.6. Температурная зависимость вязкости

Выражение (11.5) показывает зависимость вероятности перескока сегментов под действием флуктуаций тепловой энергии от температуры. Если число сегментов в макромолекуле не меняется с температурой, т. е. макромолекула не становится существенно более гибкой при нагревании, то закономерности, определяющие вероятность перескока, определяют и закономерности вязкости. Поэтому по аналогии с (11.5) запишем:

$$\eta_0 = Ae^{U/RT}, \quad (11.6)$$

где A — предэкспоненциальный член, включающий в скрытом виде зависимость вязкости от других параметров структуры, в частности от молекулярной массы. По аналогии с тем, как мы находили энергию активации процесса релаксации (гл. 9), можно найти энергию активации вязкого течения, построив зависимость вязкости от температуры в координатах $\ln \eta_0 - 1/T$.

Энергия активации вязкого течения определяет ту энергию, которую сегмент должен получить в результате флуктуации тепловой энергии и которая необходима для отрыва сегмента от окружающих его соседей. Это, по существу, энергия, которая требовалась бы для испарения вещества с молекулярной массой, равной молекулярной массе сегмента той же химической природы, что и полимер. Вот несколько примеров значений энергии активации (кДж/моль):

Полиэтилен	46—53
Полистирол	92—96
Поливинилхлорид	146
Ацетат целлюлозы	292

Вспомним, что энергия химической связи C—C составляет 250—334 кДж/моль. Это значит, что при переработке расплава полиэтилена будет наблюдаться в основном течение без термодеструкции (распада связей C—C), а при переработке ацетата целлюлозы течение и термодеструкция будут протекать с примерно равными скоростями. Поэтому ацетат целлюлозы нельзя перерабатывать в пленку из расплава; переработку ведут исключительно из раствора для избежания термодеструкции.

Энергия активации показывает, насколько сильно вязкость зависит от температуры. Чем больше энергия активации, тем сильнее снижается вязкость с ростом температуры. Это значит, что с ростом температуры вязкость быстрее снижается у поливинилхлорида, чем у полиэтилена. Но при любом значении энергии активации температура — мощное средство влияния на вязкость расплава: даже у полиэтилена вязкость расплава снижается почти в 10 раз при повышении температуры на 60—80°C. Поэтому при переработке расплавов полимеров стремятся повышать температуру, насколько это возможно. Предел здесь определяется способностью полимера к термодеструкции, поэтому подбирают эффективные стабилизаторы, способные предотвратить термодеструкцию и обеспечить переработку при максимально высоких температурах.

Энергия активации определяется взаимодействием сегментов с окружающей средой, поэтому U не зависит от числа сегментов в макромолекуле данного состава, т. е. не зависит от молекулярной массы полимера. В справочной литературе величина энергии активации приводится для полиэтилена или другого полимера независимо от молекулярной массы. Однако способ получения полимера, если он сказывается на структуре макромолекулы, например на ее разветвленности, может повлиять на значения энергии активации; так, полиэтилены низкой и высокой плотности несколько различаются по величинам энергии активации.

Вязкость в отличие от энергии активации определяется совокупными затратами на перемещение всех сегментов макромолекулы и поэтому зависит от их числа, т. е. от молекулярной массы. В области малых молекулярных масс вязкость пропорциональна молекулярной массе:

$$\eta_0 = K \bar{M}_w, \quad (11.7)$$

где K — константа пропорциональности. Когда молекулярная масса возрастает настолько, что макромолекула приобретает значительную гибкость, возникают зацепления и захлесты длинных цепных молекул (очевидно, что длинные молекулы могут перепутаться гораздо сильнее, чем короткие). Начиная с некоторого значения $\bar{M}_w$, вязкость далее растет не только потому, что молекулы становятся длиннее, но и потому, что число зацеплений или подвижных узлов, приходящихся на одну молекулу, становится все больше. Это опре-

делает более сильную зависимость вязкости от молекулярной массы:

$$\eta_0 = K_1 M_w^{3,4}. \quad (11.8)$$

Можно рассчитать, как должна расти вязкость в системе макромолекул, где с ростом длины растет число узлов переплетений, и такой расчет действительно приведет к значению показателя степени в уравнении (11.8), равному 3,5, что практически совпадает с экспериментально найденным значением 3,4*.

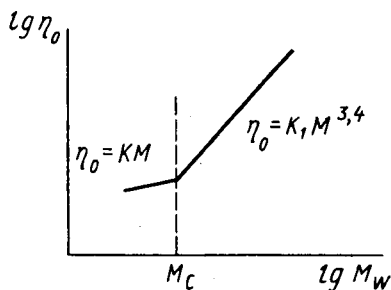


Рис. 11.8. Зависимость начальной ньютоновской вязкости от средней молекулярной массы в двойных логарифмических координатах

Зависимость вязкости от молекулярной массы удобно проследить на графике в логарифмических координатах, как это показано на рис. 11.8. Точка перегиба на кривой показывает значение молекулярной массы, при которой в полимере возникает флуктуационная сетка, образованная узлами переплетений или ассоциатами сегментов.

Флуктуационная сетка возникает для разных полимеров при следующих значениях молекулярных масс M_c (тыс.):

Полистирол	31,2	Полиэтилен	3,8
Поли-α-метилстирол	28,0	Цис-полиизопрен	10,0
1,4-полибутадиен	5,9	Полиметилметакрилат	27,5
Поливинилацетат	24,5	Полиизобутилен	15,2
Полидиметилсилоксан	24,4		

Молекулярная масса выпускаемых промышленностью полиамидов, полиэфиров обычно порядка десятков тысяч, полиэтилена, полистирола, полипропилена и т. п. порядка сотен тысяч, тогда как у каучуков она может достигать миллионов единиц. Поэтому вязкость расплавов первой группы названных полимеров обычно находится в диапазоне десятков Па·с, второй группы — 10^3 — 10^5 Па·с; для каучуков — 10^8 Па·с, что обуславливает большие затраты энергии на переработку полимеров.

11.7. Температура текучести и интервал T_T — T_c

Температура, при которой необратимые деформации (деформации вязкого течения) начинают преобладать над эластической (обратимой) деформацией, называется температурой текучести T_T . Она

* Экспериментальные значения показателя степени для некоторых полимеров могут отличаться от характерного для широкого круга полимеров значения 3,4.

отмечается точкой перегиба на термомеханической кривой и характеризует переход полимера в вязкотекучее состояние (см. рис. 7.6).

Чем больше молекулярная масса полимера, тем больше вязкость, тем более затруднено развитие вязкого течения. Это означает, что с ростом молекулярной массы все выше температура, при которой необратимая деформация становится преобладающей: с ростом молекулярной массы растет T_T . Рост T_T в сопоставлении с ростом T_c при увеличении молекулярной массы приведен на рис. 10.9. С ростом молекулярной массы T_c быстро приближается к пределу, тогда как T_T растет непрерывно. Это приводит к росту интервала $T_T - T_c$, в котором полимер не только сохраняет способность к большим эластическим деформациям, но эти деформации являются также преобладающими в величине общей деформации. Чем выше T_T , тем протяженнее область высокоэластического состояния, т. е. интервал между температурой начала термодеструкции T_{Td} и температурой текучести ($T_{Td} - T_T$). Последнее ограничивает возможности переработки полимера, поскольку небольшие колебания температуры при переработке приводят либо к потере текучести, либо к заметной термодеструкции.

11.8. Влияние эластичности на течение полимеров

Эластичность расплавов и растворов полимеров оказывает влияние на течение и определяет отличия реологического поведения полимеров от гидродинамики простых жидкостей. Можно отметить как основные следующие формы проявления эластичности при течении полимеров.

1. Аномалия вязкости, как уже было показано, является наиболее прямым следствием эластических деформаций. Нарушение способности к сегментальному движению в результате перехода макромолекулярного клубка в упругодеформированное состояние приводит к снижению затрат на внутреннее трение сегментов и к снижению вязкости. Поскольку процесс этот захватывает с ростом скорости сдвига все большее число молекул, вязкость постепенно падает, что характерно для полимеров с широким молекулярно-массовым распределением.

2. Эластичность в полимере в отличие от низкомолекулярных жидкостей приводит к постепенному нарастанию напряжений. На рис. 11.9 показано, как нарастают напряжения сдвига в системе, когда в ротационном вискозиметре мгновенно задается определенная скорость вращения цилиндра. В низкомолекулярной жидкости, когда эластические деформации отсутствуют, сразу после включения мотора устанавливается предельное напряжение сдвига (показано пунктиром). В расплаве (или растворе) полимера напряжения возникают постепенно в соответствии с постепенным развитием

эластических деформаций клубков макромолекул в направлении сдвига. При большой скорости сдвига флуктуационная сетка не может быстро разрушиться и в системе возникают напряжения, большие, чем те, которые могут быть обусловлены собственно сопротивлением вязкому течению. После разрушения флуктуационной сетки (скорость сдвига $\dot{\gamma}_2$, $\dot{\gamma}_3$) касательные напряжения снижаются и достигается режим установившегося течения. Именно предельное значение напряжения в установившемся режиме течения берут для расчета вязкости путем деления на скорость сдвига в соответствии

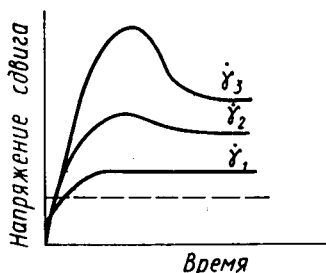


Рис. 11.9. Зависимость напряжения сдвига τ от времени вращения внутреннего цилиндра ротационного вискозиметра:

$\dot{\gamma}_1$, $\dot{\gamma}_2$, $\dot{\gamma}_3$ — скорости вращения цилиндра, пропорциональные скоростям сдвига полимера в зазоре между цилиндрами; $\dot{\gamma}_3 > \dot{\gamma}_2 > \dot{\gamma}_1$. Пунктир — аналогичная зависимость для низкомолекулярной жидкости, не обладающей эластичностью при заданной скорости вращения цилиндра

с законом Ньютона (11.1). Характерно, что пиковые нагрузки, подобные показанным на рис. 11.9, могут в несколько раз превышать нагрузки в установившемся режиме переработки. Это обстоятельство приводит к необходимости устанавливать на экструдерах, вальцах и каландрах значительно более мощные моторы, чем это требуется для поддержания установившегося процесса течения в перерабатываемом материале.

3. Искажение формы струи, выходящей из капилляра вискозиметра или из головки экструдера, как уже было показано, является следствием развития больших (до 500%) высокоэластических деформаций, что в конечном итоге приводит к скольжению полимера по стенкам капилляра и срыву струи.

4. Эластические деформации, накапливающиеся при течении, релаксируют при выходе из капилляра. Это приводит к сокращению струи. Если струя длинная (как, например, при непрерывном продавливании полимера через экструдер), то сокращение ее длины незаметно; однако оно проявляется в «разбухании» струи, увеличении ее поперечного сечения по сравнению с сечением капилляра, как это показано на рис. 11.4. Чем выше эластичность расплава, тем больше увеличивается диаметр струи. Это явление приводит к необходимости сложных (и неточных) расчетов диаметра отверстия, которое обеспечит получение профиля экструдата необходимого диаметра и формы.

Эластичность полимера снижают либо повышением температуры переработки, либо снижением молекулярной массы, либо рецептурными факторами, например введением неэластичного (порошок мела) наполнителя, который снижает эластичность системы в целом. Температуру текучести можно также существенно понизить введением пластификатора. Пластифицированный полимер — это

по существу концентрированный раствор полимера в пластификаторе. Пластификатор облегчает относительное перемещение макромолекул, что приводит к снижению вязкости и, следовательно, к снижению температуры течения.

Итак, полимеры в вязкотекучем состоянии являются высоковязкими жидкостями, в которых наряду с течением развиваются значительные эластические деформации. Если полимер имеет узкое молекулярно-массовое распределение, то несмотря на проявление эластичности он течет как ньютоновская жидкость. При широком молекулярно-массовом распределении в полимере развивается значительная аномалия вязкости — зависимость вязкости от напряжения и скорости сдвига. При больших напряжениях сдвига развиваются столь значительные эластические деформации, что полимер оказывается упругонапряженным и перестает течь. Если же полимер находится в растворе, то распад узлов флуктуационной сетки и ориентации сегментов достигают некоторого предела, зависящего от природы полимера и концентрации раствора, когда далее с ростом напряжения сдвига надмолекулярная структура больше не меняется и раствор снова течет как ньютоновская жидкость.

ГЛАВА 12

Кристаллические полимеры и особенности их механических свойств

В процессе кристаллизации происходит значительное увеличение упорядоченности в расположении элементов системы. Это приводит к уплотнению вещества. Уплотнение отличает кристаллизацию от стеклования, которое происходит без скачкообразного изменения плотности (удельного объема). Как при кристаллизации, так и при стекловании значительно возрастает жесткость вещества (растет модуль). Если полимер состоит из стереорегулярных макромолекул, он способен к кристаллизации. Полимер, состоящий из нерегулярных макромолекул, не кристаллизуется. Однако любой полимер может быть переведен в стеклообразное состояние.

Макромолекулы полимера состоят из сегментов, способных к перемещениям в процессе теплового движения. При кристаллизации упорядоченно располагаются либо сегменты, либо макромолекулы. Возможен процесс кристаллизации, когда упорядоченно располагаются как сегменты, так и макромолекулы. На перестройку взаимного расположения элементов структуры в полимере влияют его релаксационные свойства. Таким образом типы кристаллических структур полимеров и закономерности их возникновения определяются специфическими особенностями полимеров — гибкостью макромолекул и комплексом релаксационных свойств.

12.1. Типы кристаллических структур

Всякую кристаллическую структуру можно представить состоящей из множества элементарных ячеек — повторяющихся элементов кристаллической решетки в целом. Длина элементарной ячейки c равна периоду идентичности макромолекулы (см. гл. 7). На рис. 12.1 показано расположение участков макромолекул

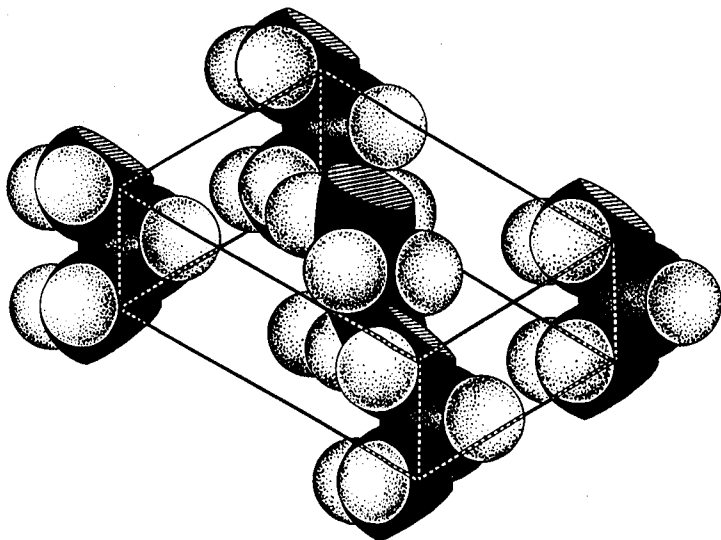


Рис. 12.1. Расположение участков макромолекул полиэтилена в элементарной ячейке кристалла

полиэтилена в элементарной ячейке: ее образуют участки 5 макромолекул. Как и в случае низкомолекулярных кристаллов, в полимерах распространен полиморфизм: в зависимости от условий кристаллизации возможно возникновение разных типов кристаллической структуры. Кристаллизация из расплава, ввиду его высокой вязкости, ограничивает варьирование условий кристаллизации, и полиморфизм здесь ограничен: для каждого полимера в наибольшей степени выражен один какой-либо тип элементарной ячейки.

Кристаллизация расплава при температуре, близкой к температуре плавления (переохлаждение не больше 1°), происходит чрезвычайно медленно, однако такие условия в принципе позволяют получить наиболее совершенные кристаллические структуры, в которых макромолекулы укладываются, как карандаши в коробке. Такие структуры называются кристаллами с выпрямленными цепями (КВЦ). В них упорядоченно расположены как мак-

ромолекулы, так и их сегменты. Это термодинамически наиболее выгодная структура. Так кристаллизуется полиэтилен из расплава, если его молекулярная масса не очень велика (порядка 10 000) и если соблюдены условия кристаллизации, близкие к равновесным. Обеспечить такие условия трудно, поэтому обычно кристаллы с выпрямленными цепями получают при высоком давлении (500—1000 МПа).

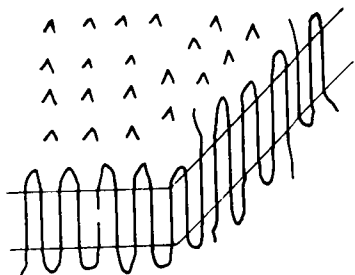


Рис. 12.2. Образование ламели из сложенных цепей

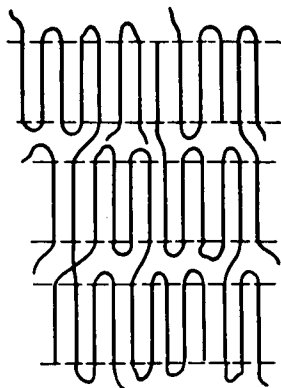


Рис. 12.3. Схема соединения ламелей проходными молекулами. Наличие аморфных областей между ламелями

Образование таких кристаллов в расплавах обычных высокополимеров и при обычных скоростях кристаллизации, далеких от равновесных, хотя и выгодно термодинамически, но недостижимо кинетически. Гибкие макромолекулы в процессе начавшейся кристаллизации не успевают выпрямиться, а, наоборот, складываются «гармошкой», образуя кристаллические пластинки — ламели (рис. 12.2). Из рис. 12.2 понятно, почему в условиях неравновесной, т. е. относительно быстрой, кристаллизации легче образоваться кристаллу из сложенных цепей (КСЦ), чем кристаллу из выпрямленных цепей. Не вошедшие в кристалл части макромолекул образуют петли разной длины. Эти петли вне кристалла. Если бы кристаллизация шла по типу КВЦ, то все петли оказались бы внутри кристалла и он не мог бы образоваться.

Заметим также, что из кристаллической ламели выходят не только петли, но и длинные участки макромолекул, которые могут входить в структуру соседней ламели. Возникает специфическая структура, когда кристаллические ламели разделены слоями аморфного незакристаллизовавшегося полимера. В то же время ламели прочно соединены проходными макромолекулами, кото-

рые принимают участие в построении нескольких соседних ламелей (рис. 12.3). Толщина ламелей обычно составляет 10—15 нм. В ламелях дефекты кристаллической структуры могут находиться не только на поверхности, но и внутри, т. е. в самой кристаллической части. Это петли недостаточно хорошо уложенных макромолекул, дислокации и т. п., что обычно для всякого реального кристалла.

Ламелярные образования имеют одну характерную черту: это плоские образования, в которых толщина определяется длиной складки (10—15 нм), а длина и ширина колеблются в самых широких пределах. Обычно длина и ширина превышают толщину и тогда возникают пластинчатые образования. Если длина намного больше толщины и ширины, то образуются фибриллярные (игольчатые) кристаллы. И в пластинчатых и в фибриллярных кристаллических структурах сегменты макромолекул расположены всегда так, как это показано на рис. 12.2, т. е. перпендикулярно поверхности пластинчатого или длине фибриллярного кристаллического образования.

При быстрой кристаллизации из расплава в большинстве кристаллизующихся полимеров возникают кристаллические образования, не видимые в световой микроскоп. Их размеры порядка 15—100 нм. В этом случае длина и ширина ламели ненамного превышает ее толщину. Большое число дефектов в кристаллических структурах полимеров, особенно в мелких кристаллических образованиях, отличает их от монокристаллов. Это отличие состоит прежде всего в том, что в мелких кристаллических образованиях в расплаве не возникает очерченной границы раздела и нет строго определенной формы. Границы раздела кристаллической и аморфной части полимера размыты. Такие кристаллические образования в полимерах называют *кристаллитами*.

Благодаря наличию большого числа дефектов в кристаллитах полимера (в отличие от кристаллов низкомолекулярных веществ) мы можем количественно определить доли кристаллической и аморфной частей в закристаллизовавшемся полимере. В зависимости от природы полимера и условий кристаллизации доля кристаллической части может колебаться от 20 до 80%. В поливинилхлориде и в каучуках степень кристалличности даже меньше 20%. Натуральный каучук обычно кристаллизуется на 10—15% и лишь при многолетнем хранении — на 25%. Напротив, в специально полученном линейном полиэтилене степень кристалличности может достигать 95%.

Степень кристалличности определяется по данным рентгеноструктурного анализа, по плотности, ИК-спектрам и т. п. Данные, полученные разными методами, могут заметно различаться, поэтому оценка степени кристалличности относительна и пригодна лишь для качественного сопоставления надмолекулярной структуры разных полимеров.

При медленном охлаждении расплавов кристаллиты достигают больших размеров — образуются пластинчатые или фибриллярные кристаллиты.

Характерной чертой полимеров является возникновение сферолитов. Сферолит — это кристаллическое образование округлой формы. В расплаве размер его может достигать сотен микрон. Из растворов некоторых полимеров получают сферолиты диаметром до 1 см. Сферолит построен из ламелей, растущих из единого центра, от одного зародыша кристаллизации (рис. 12.4, а). Ламели и в

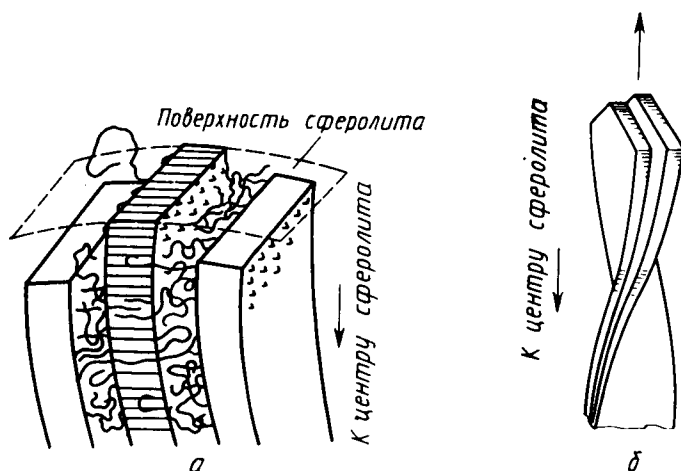


Рис. 12.4. Схема укладки макромолекул в сферолите. Расположение ламелей в радиальном (а) и кольцевом (б) сферолите

этом случае разделены прослойками аморфного полимера и соединены в единое целое проходными молекулами. Иногда ламели изгибаются в виде спирали (рис. 12.4, б). Структура сферолита отражается и в его внешнем виде в поле светового микроскопа (рис. 12.5): плоские ламели образуют радиальный сферолит, спиральные ламели — кольцевой сферолит. Полипропилен, как правило, образует радиальные, а полиэтилен высокой плотности — кольцевые сферолиты.

Наиболее совершенной формой кристаллита является монокристалл. Монокристаллы образуются только из раствора. При этом создаются условия, необходимые для того, чтобы в ламелях оформилась гладкая поверхность. Ламели с гладкой поверхностью являются предельно упорядоченными кристаллическими структурами со складчатыми цепями. Ламели могут образовывать плоский монокристалл (рис. 12.6, а) или монокристалл в виде полой пирамиды (рис. 12.6, б). Эти виды монокристаллов наиболее ти-

пичны. Другие виды приведены в специальной литературе. Во всех случаях сегменты макромолекул ориентированы перпендикулярно плоскости монокристалла. Несмотря на предельно возмож-

ную упорядоченность расположения сегментов в монокристалле, количество дефектов в нем, т. е. содержание аморфной части, остается много большим, чем в монокристалле низкомолекулярного вещества.

Мы видели, таким образом, что в кристаллах с вытянутыми цепями имеется дальний порядок в расположении как сегментов, так и макромолекул, а в кристаллах из сложенных цепей даль-

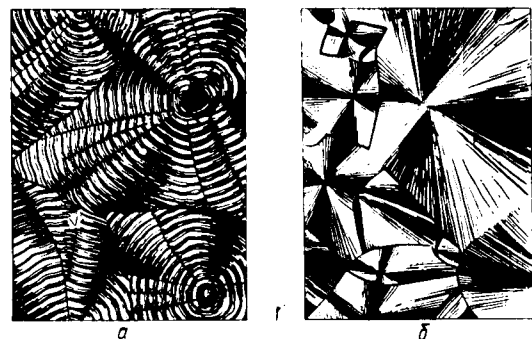


Рис. 12.5. Различные типы сферолитов:
а — кольцевой, б — радиальный

ний порядок соблюдается только по отношению к расположению сегментов. У некоторых полимеров макромолекулярные клубки плотно свернуты в шарики. В биополимерах, таких, как вирус табачной мозаики, все молекулы имеют строго одинаковую моле-

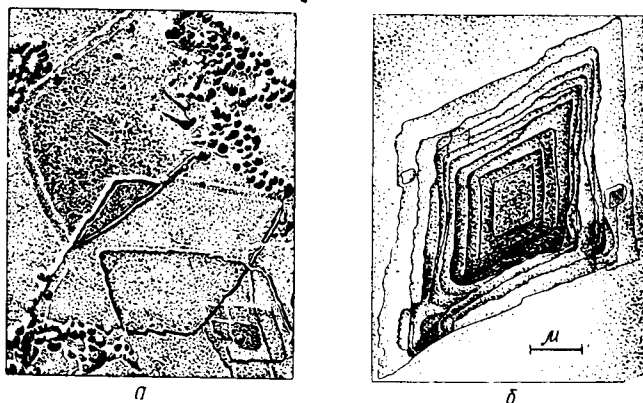


Рис. 12.6. Монокристаллы полиэтилена:
а — плоский; б — пирамида

кулярную массу, т. е. одинаковый диаметр шариков. В этом случае шарики располагаются в узлах кристаллической решетки, образуя монокристалл из плотно упакованных шариков. В нем имеется дальний порядок в расположении макромолекул и отсутствует дальний порядок в расположении сегментов.

12.2. Кинетика кристаллизации

Как известно, для начала кристаллизации необходимо наличие в расплаве зародышей кристаллизации. Они либо возникают в расплаве как флуктуации плотности, либо вносятся извне. Этот последний случай мы здесь не рассматриваем.

Узлами флуктуационной сетки могут быть ассоциаты сегментов макромолекул, образующие уплотнения с повышенной степенью ближнего порядка (см. гл. 7). В стереорегулярных полимерах, способных к кристаллизации, эти области ближнего порядка особенно велики. Вследствие этого в расплаве стереорегулярного полимера размеры макромолекулярных клубков заметно больше, чем клубков атактических макромолекул. Клубки в расплаве стереорегулярного полимера более развернуты, чем в расплаве атактического некристаллизующегося полимера. При понижении температуры ниже $T_{пл}$ ближний порядок в расплаве кристаллизующегося полимера возрастает настолько, что некоторые ассоциаты сегментов достигают критических размеров. Это значит, что в таких ассоциатах появляются элементы дальнего порядка и они становятся зародышами кристаллизации.

Возникший зародыш — образование статистическое: он может либо распасться, либо начать расти за счет присоединения сегментов соседних макромолекул.

Рассмотрим самый простой случай. Пусть при охлаждении до температуры $T < T_{пл}$ зародыши кристаллизации начали возникать с постоянной скоростью. Число зародышей, таким образом, прямо пропорционально времени. Возникшие зародыши растут также с постоянной скоростью, т. е. их радиус (сферолиты), ширина (пластинка) или длина (фибрилла) растут прямо пропорционально времени. В этом случае можно рассчитать, с какой скоростью со временем может увеличиться доля кристаллической части, т. е. рассчитать кинетику кристаллизации. Соответствующее кинетическое уравнение (уравнение Колмогорова—Аврами) выглядит следующим образом:

$$\frac{W_{кр}}{W_0} = 1 - e^{-zt^n}. \quad (12.1)$$

Здесь $W_{кр}$ — масса кристаллической части, а W_0 — общая масса образца; t — время кристаллизации; z — константа кристаллизации; она зависит от свойств кристаллизующегося полимера, а n зависит от типа кристаллической структуры. Если образуются сферолиты, $n=4$, если растут пластинчатые кристаллы, $n=3$, если фибриллы, $n=2$. Зависимость степени кристалличности $W_{кр}/W_0$ от времени t выражается обычной S-образной кривой с участком, соответствующим индукционному периоду, во время которого накапливается число зародышей, достаточное для начала «валовой» кристаллизации расплава (рис. 12.7). Получив кривую рис. 12.7

экспериментально, можно рассчитать значение n , а по нему судить о форме образующихся кристаллитов.

Зависимость скорости кристаллизации от температуры кристаллизации выражается кривой с максимумом (рис. 12.8). При высокой температуре, близкой к $T_{пл}$, кристаллиты растут медленно вследствие высокой подвижности сегментов, легко отрывающихся от кристаллической решетки. При низкой температуре, близкой к T_c , рост кристаллита затруднен из-за малой подвижности сегментов, которые медленно входят в структуру кристаллической решетки. Скорость кристаллизации для разных полиме-

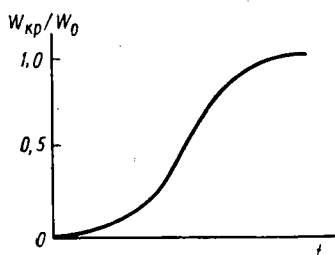


Рис. 12.7. Изотерма кристаллизации полимера

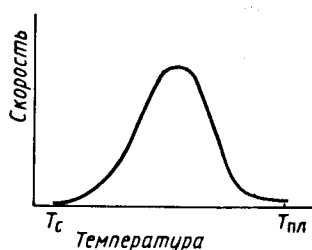


Рис. 12.8. Зависимость скорости кристаллизации от температуры

ров различна. Натуральный каучук при максимальной скорости кристаллизации (-25°) достигает предельной кристалличности за 2,5 ч. Полиэтилен кристаллизуется настолько быстро, что его невозможно получить в аморфном состоянии, даже если расплав резко охладить. Полимеры, которые кристаллизуются не слишком быстро и у которых T_c выше комнатной, могут существовать в аморфном стеклообразном состоянии при $T < T_{пл}$. Так, полиэтилен-терефталат, имеющий $T_{пл} = 265^\circ\text{C}$, остается аморфным, если его быстро охладить до 25°C , поскольку у него $T_c = 80^\circ\text{C}$.

Мы видели, что комплекс релаксационных свойств полимера проявляется в характере кристаллических структур. В частности, в зависимости от наличия больших времен релаксации (перемещение макромолекул) или малых времен (движение сегментов) возникают две принципиально различные кристаллические формы: кристаллы с выпрямленными цепями и кристаллы со сложенными цепями. Однако особенно ярко релаксационные свойства полимеров проявляются в рассматриваемых ниже кинетических особенностях кристаллизации.

1. Для полимеров характерно отсутствие постоянной температуры плавления, так как она зависит от условий кристаллизации. Это обусловлено тем, что при быстрой кристаллизации образуют-

ся дефектные кристаллиты с многочисленными нерегулярностями в кристаллической решетке. Одним из типов нерегулярности является петля, которую макромолекула образовала внутри кристаллита. Другим типом нерегулярности кристалла является дислокация. Один из видов дислокаций — недостроенная кристаллическая плоскость в объеме кристаллической решетки. Соседние кристаллические плоскости как бы «обтекают» недостроенную, и кристалл в удалении от дислокации снова становится совершенным. Однако в месте обрыва недостроенной кристаллической плоскости возникает нерегулярность, дефект структуры.

Чем меньше скорость кристаллизации, тем меньше образуется дефектов и тем совершеннее кристалл, тем выше его температура плавления. Увеличение регулярности кристаллов может быть достигнуто и «отжигом» закристаллизовавшегося полимера. Отжиг — это как бы вторичная кристаллизация, в процессе которой происходит совершенствование кристаллической структуры и увеличение $T_{пл}$. В процессе отжига при T , близкой к $T_{пл}$, может происходить также переход одной кристаллической формы полимера в другую (результат полиморфизма).

2. Для полимеров характерен интервал температур плавления. На рис. 12.9 показана зависимость удельного объема кристаллического полимера от температуры. При нагревании до некоторой температуры, близкой к $T_{пл}$, начинает возрастать удельный объем, что указывает на начало плавления. Однако при этой температуре полимер до конца не расплавится. При дальнейшем нагревании начнет плавиться другая часть полимера. Только при температуре, большей, чем та, которую мы определили по справочнику как температуру плавления, расплавится оставшаяся часть кристаллитов.

Две причины ответственны за наличие интервала температур плавления. Во-первых, неоднородности структуры. Разные кристаллиты образуются в неодинаковых условиях. Этому способствует разное переохлаждение в разных частях полимера, удаленных по-разному от охлаждающей стенки. Сказывается наличие остаточных напряжений, возникающих в высоковязком расплаве, особенно на поздних стадиях кристаллизации, когда вязкость особенно высока. Кристаллиты, возникающие на поздних стадиях, не имеют возможности свободного роста: возникают стерические препятствия, также увеличивающие число дефектов структуры. Все это вместе обуславливает разное количество дефек-

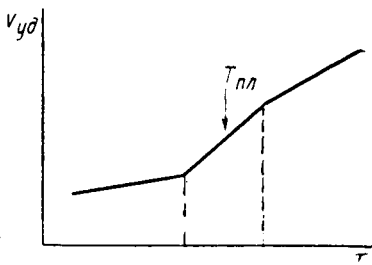


Рис. 12.9. Зависимость удельного объема $V_{уд}$ от температуры для кристаллического полимера в процессе нагревания: пунктиром отмечен интервал температур между началом и концом плавления

тов в разных кристаллитах. Во-вторых, разный размер кристаллитов. Чем меньше кристаллит, тем больше доля сегментов, находящихся на поверхности и слабо соединенных с кристаллической решеткой. Это, в свою очередь, приводит к снижению температуры плавления. Влияние размера частицы на плавление (или кристаллизацию) можно видеть на примере тумана, который может существовать и при $T < 0^\circ$. А ведь туман — это капельки воды, которые в данном случае не замерзают при пониженной температуре именно вследствие огромной величины отношения

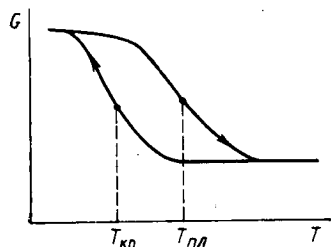


Рис. 12.10. Температурная зависимость модуля упругости G кристаллического полимера в области плавления:

кривые нагревания и охлаждения показаны стрелками

поверхности к объему. Интервал температур, в котором плавится полимер, может составлять многие градусы или даже десятки градусов.

3. Температуры плавления и кристаллизации полимеров не совпадают. Если вода замерзает при 0° , а лед при обычном давлении плавится при той же температуре, то у полимеров всегда $T_{пл}$ превышает $T_{кр}$ на несколько градусов или десятков градусов в зависимости от скорости нагревания или охлаждения. Кривые охлаждения и нагревания кристаллического полимера образуют петлю, напоминающую петлю гистерезиса, возникающую при на-

магничивании и размагничивании железного сердечника (рис. 12.10). Несовпадение $T_{кр}$ и $T_{пл}$ — следствие замедленности релаксационных процессов, необходимых для создания кристаллической структуры. Заметная скорость кристаллизации наблюдается лишь при значительных переохлаждениях, которые наступают при охлаждении расплава до температур значительно ниже $T_{пл}$.

4. Протяженность интервала температур, в котором происходит плавление, зависит от $T_{кр}$. Чем выше $T_{кр}$, чем ближе она к $T_{пл}$, тем медленнее идет кристаллизация, меньше возникает дефектов в кристаллической структуре и однороднее по размерам оказываются возникшие кристаллиты. Все это обуславливает сужение интервала температур плавления (рис. 12.9) с ростом $T_{кр}$ или, иначе говоря, с уменьшением переохлаждения кристаллизующегося расплава.

Отсюда следует необходимость правильного выбора метода определения температуры плавления и кристаллизации. Один из таких методов приведен на рис. 12.9. Зависимость удельного объема от T при нагревании дает возможность определить $T_{пл}$ как среднюю величину в интервале температур плавления. Для определения $T_{пл}$ можно найти температурную зависимость модуля упругости (рис. 12.10), подобно тому как мы это делали для определения T_c . Иногда находят температурную зависимость двулуче-

преломления. Для этого рассматривают в микроскоп пленку полимера через скрещенные поляроиды. Свет в скрещенных поляроидах гасится и возникает снова лишь при наличии кристаллических областей в полимере. Таким образом мы видим кристаллический полимер в микроскопе светлым до тех пор, пока он не расплавится полностью, после чего поле микроскопа становится совершенно темным. Для определения температуры плавления полимер помещают на обогреваемый столик микроскопа и отмечают температуру, при которой происходит потемнение поля.

12.3. Кристаллизация при растяжении

Температуры плавления ряда полимеров ниже комнатной. Будучи регулярными, эти полимеры способны кристаллизоваться лишь при значительном понижении температуры. Это прежде всего каучуки. Так, для *цис*-полиизопрена (натуральный каучук) $T_{пл} = 28^\circ\text{C}$. Однако при комнатной температуре он практически не кристаллизуется, а максимальная скорость его кристаллизации составляет -25° .

Полимеры со стереорегулярным строением макромолекул, не способные кристаллизоваться при заданной температуре или кристаллизующиеся чрезвычайно медленно, при той же температуре легко кристаллизуются, будучи растянутыми. Это объясняется тем, что при растяжении происходит ориентация макромолекул и, следовательно, упорядочение в расположении сегментов. Упорядочение под действием растяжения облегчает возникновение дальнего порядка в результате кристаллизации.

Это подтверждается и термодинамикой процесса кристаллизации. Так, самопроизвольный процесс, которым является кристаллизация, происходит (второй закон термодинамики) при

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S, \quad (12.2)$$

где ΔG — изменение термодинамического потенциала; ΔH — изменение энтальпии; ΔS — изменение энтропии системы. Очевидно, что при кристаллизации $\Delta H < 0$, т. е. энтальпия уменьшается, поскольку выделяется теплота кристаллизации. Однако одновременно и $\Delta S < 0$ (растет упорядоченность). Если по абсолютной величине $T \Delta S$ велико, то кристаллизация идет медленно или вообще не идет, поскольку незначительно снижается термодинамический потенциал. Ориентация под действием внешней силы переводит систему в состояние с малой энтропией, поэтому для осуществления кристаллизации необходимо теперь лишь малое дополнительное уменьшение энтропии, т. е. малое $T \Delta S$. Это обеспечивает значительное снижение ΔG и быстрый процесс кристаллизации.

В результате растяжения возникают ориентированные кристаллиты. Их трудно расплавить, поскольку механические напряжения препятствуют нарушению дальнего порядка. Поэтому с ростом

деформации температура плавления растет. При удлинении на 600—800% кристалличность в растянутом натуральном каучуке сохраняется даже при нагревании до 90°C.

В растянутом полимере увеличивается и скорость кристаллизации. Так, при 0°C плотность натурального каучука заметно возрастает в результате кристаллизации лишь в течение нескольких суток, а при удлинении 500% плотность достигает предельного значения в течение нескольких секунд.

Когда обсуждалось применение уравнения (12.2) к процессу кристаллизации, мы видели, что деформация облегчает кристаллизацию благодаря дополнительному уменьшению энтропии системы. Пока вклад деформации в эффект снижения энтропии не достигнет определенной критической величины, кристаллизация не начнется. Так, при растяжении натурального каучука при комнатной температуре до 400% плотность практически не меняется, а при дальнейшем растяжении начинается резкий рост плотности за счет кристаллизации.

12.4. Влияние молекулярной структуры на кристаллизацию

Закономерности влияния молекулярной структуры или добавок, вводимых в полимер, необходимо знать, поскольку это дает возможность регулировать способность полимера к кристаллизации и таким образом регулировать комплекс его свойств.

Регулярность структуры. Кристаллизоваться могут только такие полимеры, молекулы которых построены регулярно. В гомополимерах может возникнуть нерегулярность за счет разного пространственного расположения заместителей. Поэтому к кристаллизации способны только стереорегулярные полимеры. Чем больше нарушений регулярности в полимере, тем меньше содержание его кристаллической части. В таких промышленных полимерах, как полистирол или полиметилметакрилат, заместители расположены нерегулярно, эти полимеры аморфны и не содержат кристаллической части. Поливинилхлорид содержит сильно полярные атомы хлора, которые взаимно отталкиваются и поэтому значительная часть макромолекул поливинилхлорида построена относительно регулярно даже при получении полимера методом эмульсионной полимеризации. Поэтому поливинилхлорид частично кристаллизуется. В полиэтилене нет заместителей, поэтому полиэтилен мог бы быть идеально кристаллическим. Однако в условиях синтеза в макромолекулах его возникают разветвления, которые нарушают регулярность, и это приводит к снижению степени кристалличности в тем большей степени, чем больше разветвлений. Так, полиэтилен, полученный путем разложения диазометана (так называемый полиметилтен), является полностью линейным. Степень кристалличности достигает в нем 95%. Полиэтилен высокой плотности, полученный на катализаторах Циглера — Натта, разветвлен в большей степе-

ни, его кристалличность составляет 70—80%. Полиэтилен низкой плотности, полученный при высоком давлении, сильно разветвлен и степень его кристалличности составляет 50—55%. Очевидно, что способность полимера к кристаллизации зависит в основном не от химического состава его элементарных звеньев, а от того, как регулярно они соединены в макромолекуле, т. е. от способа получения полимера. Так, полистирол является типичным аморфным стеклообразным полимером, но если стирол заполимеризовать на стереоспецифическом катализаторе, то образуется стереорегулярный, изотактический полистирол, кристаллическая структура которого плавится при 220°C.

Сополимеризация. Введение в молекулу полимера второго мономера является важным способом регулирования степени кристалличности или даже аморфизации полимера. Нескольких процентов второго мономера достаточно, чтобы предотвратить кристаллизацию. Можно сказать, что статистические сополимеры всегда являются аморфными полимерами. Так, при сополимеризации этилена и пропилена получают аморфный сополимер — этиленпропиленовый каучук, являющийся сейчас крупнотоннажным каучуком, применяемым в резиновой промышленности. Введение в молекулу полимера долей процента или немногих процентов второго мономера может снизить степень кристалличности до желаемого уровня. Если в результате сополимеризации возникает блок-сополимер, то при достаточной длине блоков может возникнуть кристаллическая структура, образованная теми блоками, которые количественно преобладают. Второй блок либо не образует кристаллическую решетку, либо образует ее высокодефектной. Такие блок-сополимеры применяются как добавки для улучшения свойств полимеров или их смесей. Так, блок-сополимер этилена и пропилена может применяться для повышения стойкости к удару или морозостойкости полипропилена, а также для улучшения деформируемости сплавов полиэтилена и полипропилена.

Вулканизация. Образование пространственной сетки в расплаве гомополимера создает препятствия для вхождения сегментов полимера в состав кристаллической решетки. Поэтому чем гуще сетка, тем меньше степень кристалличности. Невулканизованный натуральный каучук при хранении кристаллизуется и твердеет, резина из того же каучука не кристаллизуется при хранении. В полиэтилене, облученном в расплаве ионизирующей радиацией, снижается степень кристалличности и $T_{пл}$ за счет образования кристаллитов с большей дефектностью.

Пластификация. Как мы видели (см. гл. 10), введение пластификатора увеличивает свободный объем системы, что приводит к росту подвижности сегментов в полимере. В этом смысле введение пластификатора эквивалентно повышению температуры. Если полимер находится при температуре, соответствующей левой (восходящей) ветви кривой (см. рис. 12.8), то добавление пластификато-

ра приводит к быстрой кристаллизации. Если температура соответствует правой (нисходящей) ветви кривой, то добавление пластификатора приводит к снижению скорости кристаллизации и снижению степени кристалличности вообще. Увеличение способности полимера к кристаллизации особенно заметно тогда, когда к застеклованному полимеру, способному к кристаллизации, добавляют небольшое количество пластификатора. Происходит быстрое помутнение — кристаллизация. Большое количество пластификатора, как правило, снижает способность полимера к кристаллизации вследствие эффекта разбавления.

Наполнители. Твердые частицы наполнителей могут являться зародышами кристаллизации. Таким путем можно создать мелко кристаллическую структуру в полимере и улучшить его свойства.

12.5. Механические свойства кристаллических и кристаллизующихся полимеров

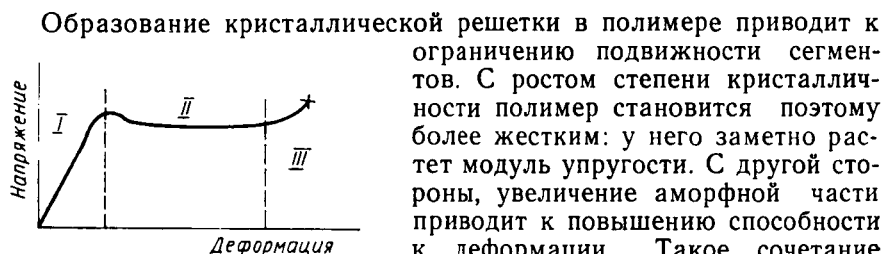


Рис. 12.11. Кривая напряжение — деформация кристаллического полимера

стика свойств кристаллических полимеров в зависимости от степени кристалличности и температуры:

Степень кристалличности	низкая (5—10%)	средняя (20—60%)	высокая (70—90%)
Температура выше T_c	каучукоподобные эластичные	кожеподобные упругие	жесткие упругие
ниже T_c	стеклообразные хрупкие	рогоподобные упругие	твердые

Ограниченная подвижность сегментов в кристаллических полимерах придает определенное сходство их механического поведения с поведением стеклообразных полимеров.

Как и в случае стеклообразных полимеров, кривая напряжение — деформация кристаллического полимера делится на три участка, отражающие три стадии процесса растяже-

ния (рис. 12.11). Первая стадия — линейный участок — характеризует деформацию неразрушенной структуры кристаллитов. Здесь развиваются упругие деформации, составляющие несколько процентов, а для малокристаллических полимеров несколько десятков процентов. Возникающие деформации полностью обратимы. Деформация без изменения структуры приводит к увеличению свободного объема в полимере.

Вторая стадия деформации начинается с момента микроразрушения, подобно тому, как это происходит при деформации стеклообразного полимера (см. гл. 10). На одном из микродефектов, который оказался наиболее опасным, концентрируются перенапряжения и начинает разрастаться микротрещина. Перенапряжения в вершине микротрещины вызывают дополнительную деформацию в том же микрообъеме, прилегающем к вершине микротрещины. Дополнительная деформация имеет место за счет распада части кристаллических структур, в которых сегменты были ориентированы произвольно по отношению к действующему напряжению. После распада исходных структур происходит ориентация сегментов в направлении действия силы и образование новых кристаллов, в которых сегменты ориентированы в направлении действия силы.

Перенапряжения в вершине микротрещины могут также вызвать пластическую деформацию кристаллита без полного разрушения его кристаллической решетки. Пластическая деформация происходит в кристаллите не в любом направлении, а только в том, которое совпадает с плоскостью скольжения в кристаллической решетке. Наличие плоскости скольжения легко проследить на примере кристалла поваренной соли, где она проходит так, что по одну ее сторону располагаются положительные ионы, а по другую сторону отрицательные. Перемещение по такой плоскости всегда оставляет положительные ионы в поле отрицательных и не требует поэтому затраты большой энергии, поскольку не требуется одновременного разрыва связей в кристаллической решетке. В полимерных кристаллитах, в особенности ориентированных под небольшим углом к направлению действия силы, пластическая деформация может развиваться за счет параллельной укладки сегментов макромолекул в ламелях. При этом следует особо подчеркнуть, что все процессы пластической деформации кристаллита (ламели) или даже его пластического разрушения происходят при сохранении неразрывными проходных макромолекул, которые обеспечивали связанность исходных ламелей и обеспечивают связанность ламелей после их перестройки в процессе деформации.

Одна из возможных схем перестройки кристаллической структуры полимера в результате частичного разрушения кристаллической структуры и перемещения «обломков» кристаллитов показана на рис. 12.12. На начальной стадии, до возникновения шейки, идет смещение ламелей друг относительно друга по аморфным прослой-

кам, а также деформация аморфных прослоек (а, б, в). На стадии в может происходить также частичное вытягивание цепей из ламелей. В момент образования шейки начинается разрушение ламелей (рис. 12.12, г), а затем перемещение обломков так, что они под

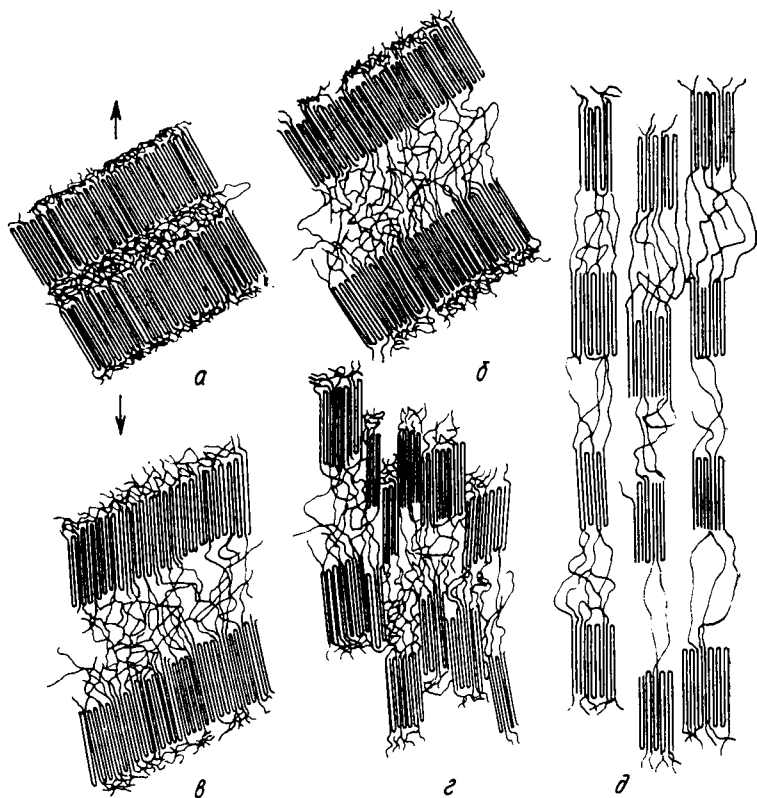


Рис. 12.12. Схема перестройки структуры кристаллического полимера в процессе деформации

непосредственным воздействием проходных молекул выстраиваются в относительно регулярно чередующиеся ряды кристаллических и аморфных областей (рис. 12.12, д).

Частичная ориентация сегментов, показанная на рис. 12.12, д, объясняет уменьшение сечения образца в шейке. Внешне образование шейки похоже на аналогичное явление при деформации стеклообразных полимеров.

Материал в месте образования шейки упрочняется, и тогда начинают деформироваться участки полимера, прилегающие к шейке, где начинающееся сужение (см. рис. 10.3) приводит к дополни-

тельной концентрации напряжений. Процесс продолжается далее. Рядом с удлинившейся шейкой имеется переходный участок, где сечение чуть меньше, чем исходное (плавный переход в шейку); напряжение здесь на единицу площади поперечного сечения больше, чем в недоформированной части образца, а ориентация еще не достигла предела. Снова деформируется этот суженный участок, непосредственно прилегающий к шейке. Материал образца как бы вытягивается в шейку до тех пор, пока весь образец не перейдет в ориентированное состояние.

Образование шейки по всему образцу происходит при неизменном напряжении (стадия II на рис. 12.11). Если в образце имеется несколько микродефектов с равной концентрацией напряжений в вершинах, то может сразу образоваться шейка в нескольких местах. Это не вносит качественных изменений в форму кривой напряжение — деформация.

Внешний вид кривой напряжение — деформация в момент перехода ко второй стадии напоминает кривую пластической деформации металлов. Поэтому напряжение, при котором начала образовываться шейка, носит название предела текучести σ_T .

Таким образом, в кристаллических полимерах механизм перехода исходного образца в шейку состоит в следующем: 1) полный распад кристаллических образований с последующей ориентацией сегментов, ранее входивших в состав неориентированного кристаллита, а теперь, после ориентации, образующих ориентированный кристаллит. Этот процесс называется *рекристаллизацией*; 2) частичное разрушение кристаллитов, перемещение кристаллических «обломков» в направлении деформации, ориентация сегментов, связывающих «обломки» между собой; 3) пластическая деформация кристаллитов по плоскостям скольжения и дислокациям без полного их разрушения; 4) деформация сферолитов в эллиптические образования за счет аморфной части (дефектов структуры) в них. Вклад каждой составляющей в общий механизм деформации точно не известен. Он определяется и типом полимера, и условиями деформации. Заметим только, что при полном развитии процесса образования шейки полимер в шейке высоко ориентирован и фибриллизован, поэтому на поздних стадиях образования шейки значительная часть кристаллических структур, повернутых или перемещенных без разрушения в направлении деформации, в конце концов также разрушается и сегменты ориентируются преимущественно в направлении деформации.

Стадия III (см. рис. 12.11) соответствует деформации сформированной шейки. Здесь окончательно распадаются кристаллиты, в которых сегменты неполностью ориентированы в направлении действия силы. Процесс продолжается вплоть до разрыва высокоориентированного образца.

Деформация кристаллического полимера под нагрузкой тоже зависит от релаксационных свойств полимера, т. е. от соотношения

скорости деформации и скорости перемещения свободных сегментов под действием теплового движения. Поэтому, так же как и в случае стеклообразных полимеров, предел текучести увеличивается с увеличением скорости деформации или с понижением температуры (рис. 12.13). Увеличение напряжений в образце при увеличении скорости деформации или понижении температуры приводит к тому, что образец может разрушиться раньше, чем наступит предельная ориентация в полимере. При больших скоростях деформации и низких температурах разрушение может наступить на второй стадии кривой σ — ϵ до завершения формирования шейки. Если при понижении температуры или при увеличении скорости деформации предел текучести окажется выше предела прочности, то произойдет хрупкое разрушение образца (рис. 12.13, кривая 1).

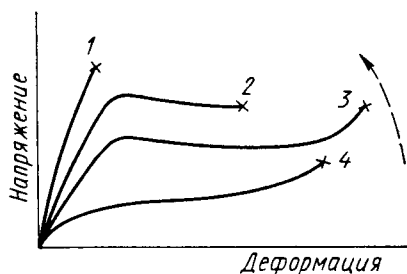


Рис. 12.13. Влияние температуры или скорости деформации на форму кривой напряжение — деформация кристаллического полимера:

направление уменьшения температуры (от T_4 до T_1) или роста скорости деформации (в том же порядке) указано стрелкой. Звездочкой обозначена точка, в которой происходит разрушение

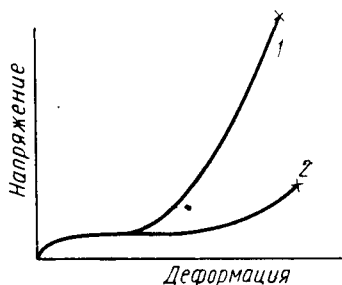


Рис. 12.14. Кривые напряжение — деформация для кристаллизующегося (1) и некристаллизующегося (2) каучука

Рассмотрим теперь кривую напряжение — деформация для незакристаллизованных полимеров, кристаллизующихся только в процессе деформации. Наиболее характерный пример — вулканизаты натурального каучука. На рис. 12.14 показаны кривые σ — ϵ при наличии кристаллизации и при ее отсутствии. Видно, что при достижении определенного удлинения (для натурального каучука это около 400%) в кристаллизующемся эластомере вследствие интенсивной кристаллизации резко возрастает напряжение. При приближении к точке разрыва напряжение в вулканизате кристаллизующегося полимера может в несколько раз (иногда на порядок) превышать напряжение в некристаллизующемся эластомере. Однако кривая σ — ϵ кристаллизующегося полимера сохраняет основные черты кривой для некристаллизующихся эластомеров: она тоже является S-образной. На-

чальный скачок напряжения, когда происходит распад исходной надмолекулярной структуры (флуктуационной сетки), сменяется участком ориентации, который завершается кристаллизацией, если полимер стереорегулярный. Третий участок резкого роста напряжения соответствует деформации ориентированного частично кристаллического эластомера.

Кривая, подобная приведенной на рис. 12.14 (кривая 2), может быть получена и для частично кристаллического полимера, например полиэтилена низкой плотности при очень малой скорости деформации. В этом случае кристаллический полимер, как и эластомер, растягивается без образования шейки, однородно, вплоть до разрыва. При этом проходят те же процессы ориентации, однако без возникновения микротрещин, приводящих к образованию шейки.

Релаксация напряжения в кристаллическом полимере протекает во многом аналогично стеклообразным полимерам. Основное отличие в том, что в кристаллическом полимере значительна доля аморфной части. Это приводит к повышению скорости релаксации по сравнению со стеклообразным полимером, особенно в начальный период. Схематически процесс релаксации приведен на рис. 12.15. Наименьшая релаксация наблюдается у полимера при $T < T_c$ (кривая 1). Падение напряжения увеличивается, когда $T > T_c$. Если полимер расплавлен ($T > T_{пл}$), то релаксация идет быстро вплоть до нуля. Если температура существенно ниже $T_{пл}$, то напряжение в процессе релаксации падает до предела, который определяется природой полимера и величиной исходной деформации. Все эти закономерности справедливы для напряжений ниже σ_t , когда шейка не может образоваться. Если шейка все-таки возникла, то это значит, что образец потерял первоначальную целостность и напряжение падает до нуля.

В кристаллизующемся эластомере напряжение падает, как и в некристаллизующемся, если заданная начальная деформация невелика. Для натурального каучука это начальная деформация $\leq 200\%$. Если деформация достигает 400% и в образце происходит кристаллизация, то напряжение падает очень быстро. Это происходит потому, что кристаллизация в растянутом полимере обеспечивает дополнительную укладку сегментов в направлении действия силы, дополнительную ориентацию образца. Если температура не очень высока, то образец, начавший кристаллизироваться и освобожденный затем из зажимов, может удлиниться даже больше того уд-

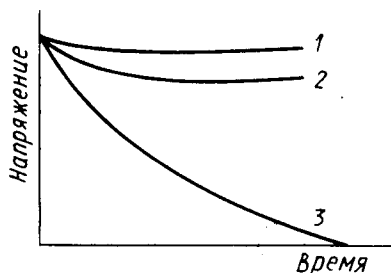


Рис. 12.15. Релаксация напряжения в кристаллическом полимере: 1 — при $T < T_c$; 2 — при $T_c < T < T_{пл}$; 3 — при $T > T_{пл}$

линия, которое ему задано в начале опыта. Ускорение релаксации напряжения в кристаллизующемся полимере может наблюдаться при условии, что температура опыта выше T_c .

Закономерности ползучести в кристаллических полимерах также в целом напоминают таковые для стеклообразных полимеров. Как и при релаксации напряжения, основное отличие состоит в том, что в кристаллических полимерах предельная деформация при ползучести много больше, чем в стеклообразных, благодаря значительному содержанию аморфной части. В кристаллических полимерах ползучесть также может быть затухающей, когда деформация, достигнув при нагружении некоторого предела, далее больше не развивается. В таких условиях должен работать кристаллический полимер в нагруженных конструкциях и деталях. При превышении некоторого предела напряжения ползучесть становится незатухающей: деформация нарастает постепенно вплоть до разрушения. Этот процесс соответствует растяжению без образования шейки.

В нагруженном кристаллическом полимере со временем может произойти некоторое увеличение наиболее опасного микродефекта. Концентрация напряжений в вершине такого дефекта может превысить величину, необходимую для образования шейки. Возникает удивительное на первый взгляд явление, когда образец с подвешенным грузом внезапно быстро (в десятки раз) удлиняется, образуя шейку, но не разрушаясь полностью. В результате образования шейки и ориентации полимер упрочняется и ползучесть прекращается. Практически, однако, такое самопроизвольное удлинение детали или конструкции под нагрузкой равносильно ее разрушению.

Закономерности ползучести в кристаллизующемся эластомере определяются тем, достигает общая эластическая деформация величины, необходимой для начала кристаллизации, или нет. Если кристаллизация в процессе ползучести не имеет места, то последняя развивается как в некристаллизующемся эластомере. Если эластическая деформация, а следовательно, и ориентация сегментов достигла необходимой величины и началась кристаллизация, то возникшие кристаллиты прекращают дальнейшее развитие ползучести.

Циклические деформации под действием синусоидальной нагрузки дают важную информацию о структуре кристаллических полимеров. Это имеет полную аналогию со стеклообразными полимерами, где наблюдается ряд максимумов потерь в области температур ниже T_c . В кристаллическом полимере значительный максимум потерь наблюдается при $T = T_c$. Этот максимум тем выше, чем больше доля аморфной части, т. е. чем ниже степень кристалличности. При нагревании выше T_c в кристаллических полимерах появляется широкий размытый максимум при температуре ниже $T_{пл}$, т. е. в области $T_c < T < T_{пл}$. Этот максимум связан с нарушениями

кристаллической решетки, в особенности с наличием проходных цепей между ламелями. Чем более совершенна кристаллическая структура, тем выше температура этого максимума. Так, в процессе отжига кристаллического полимера размытый максимум сдвигается в область более высоких температур, ближе к $T_{пл}$. При охлаждении до $T < T_c$ в кристаллическом полимере наблюдаются небольшие по высоте максимумы, связанные, как полагают, с тепловым движением отдельных участков цепей вокруг оси макромолекулы. Эти участки цепей входят в кристаллическую структуру. Таким образом, в кристаллическом полимере мы наблюдаем релаксационный переход в аморфной части (при $T = T_c$), в кристаллической части (при $T < T_c$) и в дефектах кристаллической части (при $T_c < T < T_{пл}$).

12.6. Ориентация макромолекул и ориентированные полимеры

Высокоэластическая деформация, вынужденно-эластическая деформация стеклообразных полимеров, пластическая деформация кристаллических полимеров приводят к разворачиванию молекулярных клубков и ориентации макромолекул в направлении действия силы. Ориентированные эластомеры можно охладить до $T < T_c$ и таким образом зафиксировать состояние ориентации макромолекул. Все ориентированные полимеры имеют одно общее свойство: их прочность и модуль упругости при растяжении в направлении ориентации много больше, чем у неориентированного полимера, а прочность и модуль при деформации в перпендикулярном направлении меньше, чем у исходного неориентированного полимера.

В первом случае трещина при разрушении проходит поперек ориентированных макромолекул, а во втором случае — вдоль направления ориентации. Отсюда легко понять особенности свойств ориентированного полимера, сравнив его с природным ориентированным полимерным материалом — древесиной. Трещина в древесине легко проходит вдоль волокон и лишь при больших усилиях распространяется поперек волокон.

Рассмотрим конкретно закономерности упрочнения на примере двух типов полимеров: 1) кристаллического, разрыв которого наблюдается при больших удлинениях, и 2) хрупкого стеклообразного, разрушающегося при очень малых удлинениях и относительно малых напряжениях.

Кристаллический полимер, например полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), деформируемый при комнатной температуре, при соответствующей скорости растяжения может дать кривую $\sigma - \epsilon$, типичную для кристаллического полимера (рис. 12.16, а, кривая 1). Полимер при этом образует шейку и разрушается при достаточно большом удлинении и значительном напряжении, т. е. такой полиэтилен имеет высокую прочность. В то же время предел его текучести невысок (рис. 12.16, а). Прекратим деформацию полиэтилена

высокой плотности в тот момент, когда в нем полностью сформировалась шейка, вырежем образец из шейки и снимем для него кривую σ — ϵ . Мы получим кривую типа кривой 2 на рис. 12.16, а. Поскольку макромолекулы полимера были уже ориентированы к моменту начала деформации, общая величина деформации при разрыве меньше, чем разрывная деформация исходного полимера, т. е. $\epsilon_p'' < \epsilon_p'$. Вследствие ориентации происходит упрочнение и $\sigma_p'' > \sigma_p'$. Однако наиболее важно то, что σ_p'' много больше, чем σ_t . Обычно деформация при разрыве ϵ_p'' оказывается выше, чем деформация, соответствовавшая пределу текучести в исходном полимере ϵ_t .

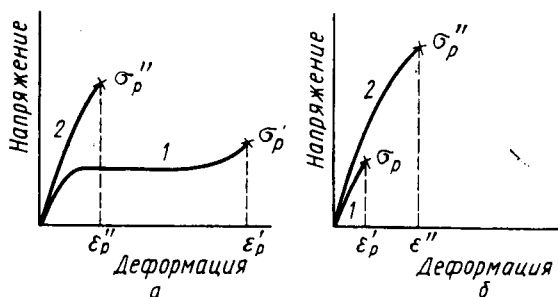


Рис. 12.16. Влияние ориентации на вид кривых напряжение — деформация:

а — кристаллический полимер; б — хрупкий стеклообразный полимер; 1 — до вытяжки; 2 — после вытяжки

В результате ориентации макромолекул мы получили увеличение разрывной прочности при одновременном снижении разрывного удлинения. По сравнению с пределом текучести исходного полимера выигрыш полный: увеличилась прочность при разрыве по сравнению с σ_t и удлинение при разрыве по сравнению с ϵ_t . Важно также то, что в результате ориентации работа разрушения оказывается много больше работы упругой деформации исходного образца (до предела текучести). Соответствующие площади под кривыми показаны на том же рисунке 12.16, а.

Хрупкий стеклообразный полимер, например полистирол (ПС), деформируется до разрушения по кривой типа кривой 1 на рис. 12.16, б. Это типичная кривая хрупкого разрушения. Однако тот же полистирол при более высокой температуре может обнаружить явление вынужденно-эластической деформации (см. гл. 10) и деформироваться по кривой типа кривой 1 на рис. 12.16, а. При этом образуется шейка так же, как у полиэтилена высокой плотности. Макромолекулы полистирола в шейке также ориентированы в направлении растяжения. Если теперь из шейки вырезать образец и испытать его отдельно при обычной температуре, сняв кривую σ — ϵ , то эта кривая будет иметь вид кривой 2 на рис. 12.16, б. Видим,

что в результате ориентации в этом случае увеличилось как разрывное удлинение, так и прочность и модуль упругости, а также возросла работа разрушения.

В гл. 10 было показано, что чем больше работа разрушения, тем больше сопротивление ударным нагрузкам, выше стойкость к удару. Ориентация приводит к увеличению сопротивления удару, т. е. делает материал менее хрупким.

Ориентированные полимеры получают в промышленности в результате ориентационной вытяжки исходных неориентированных волокон или пленок. При этом подбирают температуру и скорость вытяжки так, чтобы ориентация шла преимущественно без образования шейки, при минимальных напряжениях. Это достигается максимальным приближением температуры к T_c или $T_{пл}$ или даже нагреванием чуть выше температуры размягчения.

Ориентированные полимеры обладают двулучепреломлением: показатели преломления вдоль ориентации и в перпендикулярном направлении различаются. Чем больше это различие (Δn), тем больше ориентированы сегменты в направлении действия силы:

$$\Delta n = K \varepsilon_{упр}. \quad (12.3)$$

В уравнение (12.3) входит именно величина упругой деформации, а не общая величина деформации, поскольку необратимая вязкая деформация не приводит к ориентации сегментов. Коэффициент пропорциональности K определяется химической природой полимера, в частности размером кинетического сегмента.

Даже при самой совершенной вытяжке только часть сегментов ориентируется вдоль действия силы. Высокоупорядоченные и ориентированные области чередуются с малоориентированными или вовсе неориентированными. Это значит, что при вытяжке неориентированного полимера в нем не возникают кристаллы с полностью выпрямленными цепями (КВЦ).

Чем больше увеличивается прочность полимера в направлении ориентации, тем больше она снижается в перпендикулярном направлении. Для обеспечения равнопрочности пленок их ориентируют в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Такие пленки могут быть хорошими упаковочными материалами: при нагревании они релаксируют, т. е. частично сокращаются, плотно охватывая упакованный предмет.

Подведем общий итог. Полимеры с регулярными макромолекулами способны кристаллизоваться, причем в кинетике кристаллизации и в видах кристаллических структур проявляется весь комплекс релаксационных свойств полимера. Характерной чертой кристаллических структур является участие в них макромолекул, сложенных сами на себя так, что сегменты оказываются ориентированными перпендикулярно плоскости ламелей — элементарных кристаллических образований. Кривая напряжение — деформация, за-

кономерности релаксации напряжения и ползучести имеют в кристаллических полимерах определенную аналогию со стеклообразными полимерами. Разница обусловлена как различиями механизмов деформации кристаллических и стеклообразных полимеров, так и значительным содержанием аморфной части в кристаллических полимерах, что обеспечивает повышенную деформируемость кристаллических полимеров и меньшую хрупкость. При получении ориентированных полимеров возрастают прочность и модуль и снижается хрупкость.

Кристаллизующиеся эластомеры имеют большую прочность по сравнению с некристаллизующимися, это обусловлено возникновением кристаллических структур в эластомерах, когда деформация обеспечивает достаточное упорядочение в расположении макромолекул как основную предпосылку для начала кристаллизации.

ГЛАВА 13

Прочность полимеров

Прочность — свойство материала сопротивляться разрушению под действием механических напряжений. Как известно, разрушение материала происходит под действием приложенного внешнего усилия (разрыв в зажимах динамометра, разрушение под действием ударной нагрузки и т. п.), при быстром охлаждении из расплава, когда в нем возникают значительные остаточные (внутренние) напряжения, под действием которых вскоре может произойти растрескивание, и, наконец, под действием внешних сил, когда в образце возникает шейка, хотя в этом случае части образца связаны между собой через шейку, однако целостность образца фактически нарушена.

Прочность — важная техническая характеристика полимера. Во многих случаях ее относительно просто измерить с помощью известных, чаще всего стандартных методик, но гораздо труднее понять механизм разрушения или закономерности связи прочности со структурой полимера.

Чтобы оценить предельное напряжение, которое полимер может выдерживать, не разрушаясь, рассчитывают теоретическую прочность. Наиболее просто это сделать для кристаллического тела с известными параметрами кристаллической решетки и известной энергией связей в решетке. Например, чтобы определить теоретическую прочность кристалла поваренной соли, умножим энергию ионных связей в кристаллической решетке Na^+Cl^- на число таких связей в единице поперечного сечения образца, рассчитаем работу разрушения кристалла, а затем и напряжение, необходимое для осуществления этой работы. Для кристалла NaCl получим значение напряжения около 2000 МПа. Для определения реальной прочности следует испытать экспериментально специально подготов-

ленные образцы кристаллов NaCl, в которых число дефектов сведено к минимуму. Опыты с такими образцами показали, что они имеют прочность, составляющую 80% от теоретической.

Для неориентированных полимеров теоретическая прочность составляет 20—50 МПа, а для ориентированных — примерно в 10 раз больше.

Это значит, что и в полимерах прочность, определенная экспериментально как напряжение, вызывающее разрушение, образца при растяжении, сжатии, сдвиге, изгибе, ударе и т. п., во много раз меньше ее теоретического значения. Это различие обусловлено наличием в реальной структуре дефектов, обусловленных методикой получения полимерного материала, и дефектов, появившихся в результате изготовления образца для испытаний. В последнем случае чаще всего возникают поверхностные дефекты. Они наиболее опасны. Причина снижения прочности образца не в том, что дефект уменьшает его реальное поперечное сечение (так как дефект, как правило, очень мал по сравнению с поперечным сечением), а в том, что в вершине дефекта концентрируются дополнительные внутренние перенапряжения. Чем более острой (менее сглаженной) является вершина дефекта (рис. 13.1, а), тем больше концентрация напряжений. В вершине трещины с острым краем перенапряжения могут превышать в десятки раз среднее действующее напряжение в образце (которое мы и измеряем фактически). Чем более сглаженным является дефект (закругленная вершина трещины), тем меньше перенапряжения в вершине (рис. 13.1, б). Перенапряжения, сконцентрированные в вершине трещины (или на дефекте иного вида), инициируют рост трещины, что и приводит к разрушению образца.

Очевидно, что чем более опасный дефект имеется в данном образце, тем больше перенапряжения и тем меньше прочность. Испытывая много образцов, мы, как правило, не получим даже двух одинаковых значений прочности. В то же время в большинстве образцов дефекты окажутся одного типа, поэтому большинство образцов будет обладать значением прочности, близким к среднему. На рис. 13.2 показаны типичные кривые распределения значений прочности. Эти кривые чаще всего симметричны (гауссово распределение), т. е. очень прочных образцов так же мало, как и мало-

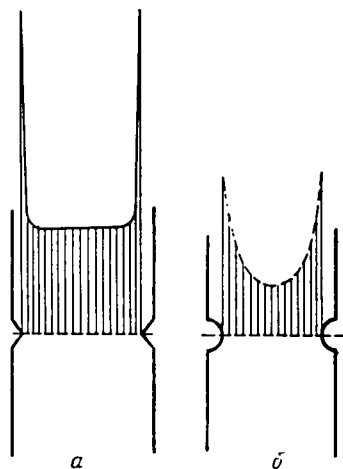


Рис. 13.1. Концентрация напряжений на микродефекте с острой (а) и сглаженной (б) вершинами

прочных. Симметрия кривой распределения позволяет оценивать прочность как среднее из всех полученных значений. Среднее значение совпадает с прочностью, соответствующей максимуму кривой распределения.

Чем тоньше образец, тем меньше площадь его поверхности, а значит, тем меньше вероятность нахождения на ней дефекта. Поэтому для разрушения тонких образцов требуется большее напряжение (усилие, отнесенное к единице поперечного сечения), чем

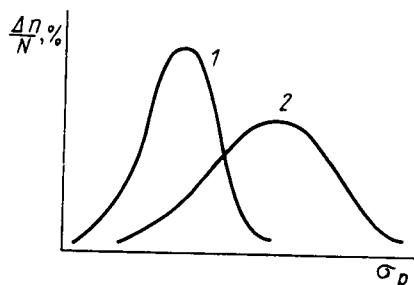


Рис. 13.2. Кривые распределения значений прочности:

1 — волокно большого диаметра; 2 — очень тонких волокон

для толстых образцов. Так, прочность стеклянной нити диаметром более 0,2 мм составляет 200—300 МПа, если же диаметр снижается много меньше 0,1 мм, прочность резко возрастает и для очень тонких нитей этого же стекла может достигать 2000 МПа. Одновременно в тонких образцах расширяется кривая распределения (разброса) значений прочности (рис. 13.2). Это обусловлено тем, что даже малый дефект на тонком образце может оказаться опаснее, чем на толстом, и заметно снизить прочность.

Если наблюдается зависимость прочности от площади поперечного сечения образца или от его формы, мы говорим, что в таком случае проявляется *масштабный фактор*.

13.1. Механизм разрушения полимеров. Теория Гриффита

Деформируя образец, мы подводим к нему механическую энергию, которая накапливается в образце в виде энергии упругости. Если этой энергии достаточно для разрушения образца, то на наиболее опасном микродефекте начинает зарождаться трещина, которая затем разрастается, разделяя образец на части. Это основная или, как говорят, магистральная трещина.

В процессе роста трещины энергия, запасенная в образце, тратится в двух направлениях. Во-первых, она идет на образование новой поверхности. Эта энергия численно равна удельной поверхностной энергии полимера, помноженной на площадь поверхности разрушения. Во-вторых, энергия затрачивается на всевозможные процессы перемещения структурных элементов на пути движения трещины. Движение структурных элементов приводит к рассеянию энергии за счет внутреннего трения и переходу ее в теплоту. Наиболее простым случаем является разрушение при полном отсутст-

вии рассеяния энергии, когда вся запасенная энергия образца идет на образование новой поверхности.

Теория разрушения материалов, в которых энергия разрушения идет только на образование новой поверхности, носит название теории Гриффита. Известно (см. гл. 10), что наименьшие возможные деформации, приводящие к разрушению, наблюдаются у полимера тогда, когда он переходит из стеклообразного в хрупкое состояние. В этом состоянии перемещения структурных элементов оказываются минимальными, а следовательно, минимально и рассеяние энергии в виде теплоты. Поэтому теорию Гриффита часто называют теорией хрупкого разрушения.

В соответствии с теорией хрупкого разрушения прочность

$$\sigma_p = \left(\frac{2\alpha E}{\pi l_0} \right)^{1/2}, \quad (13.1)$$

где α — удельная (приходящаяся на единицу площади) энергия той поверхности, которая возникла при разрыве; E — модуль упругости (модуль Юнга); l_0 — длина микродефекта. Эта формула правильно описывает ряд закономерностей, в частности влияние глубины дефекта (или специально сделанного надреза) на прочность.

Расчет удельной поверхностной энергии из экспериментальных данных по прочности в соответствии с формулой (13.1) приводит к сильно завышенным величинам α . Пусть энергия С—С связи составляет 420

Дж/моль, а площадь, приходящаяся на одну связь, — $0,2 \text{ нм}^2$. Тогда на 1 см^2 вновь образованной поверхности затрачено энергии на разрыв химических связей суммарно около $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ Дж}$. Это примерно в 100 раз меньше экспериментально найденного значения для полиметилметакрилата ($5 \cdot 10^{-2} \text{ Дж}$). Различие объясняется тем, что даже при разрушении хрупких полимеров относительно велика доля энергии, затрачиваемой на перемещение структурных элементов, т. е. на деформирование полимера растущей трещиной в процессе разрушения.

Одним из основных видов деформации в вершине трещины, растущей в хрупком полимере, является вынужденно-эластическая деформация. Несмотря на то что полимер в целом не обнаруживает никаких признаков вынужденной эластичности, в микрообъеме может наблюдаться перемещение сегментов и их последующее разрушение. Так, при нагревании до температуры хрупкости ($T = T_{\text{хр}}$), когда шейка в образце еще не развивается, в микрообъеме в вершине трещины может развиваться значительная вынужденно-эла-

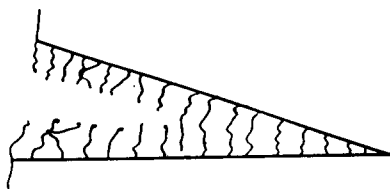


Рис. 13.3. Строение микротрещины, заполненной ориентированными сегментами полимера: показано начало роста трещины, разрывающей ориентированные молекулы внутри микротрещины

стическая деформация, как это показано на рис. 13.3: В этом случае в вершине возникшей трещины находятся ориентированные сегменты полимера. Трещина, в основном заполненная ориентированными сегментами полимера, в результате вынужденно-эластической деформации в микрообъеме полимера называется *микротрещиной*. Это не означает, что мы имеем дело просто с маленькой трещиной. Если микротрещина не разрослась и не превратилась в

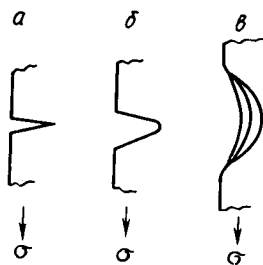


Рис. 13.4. Постепенное уширение устья трещины в эластомере и скругление ее вершины (а, б); образование тяжей на поздней стадии растяжения перед разрывом (в)

трещину, в отличие от последней при нагревании она может релаксировать. Когда вынужденно-эластическая деформация сегментов исчезнет, микротрещина «залечивается». Трещина же при нагревании не залечивается и при повторной деформации начинает расти вновь.

Ориентированный полимер, заполняющий микротрещину, имеет гораздо больший показатель преломления, чем окружающий полимер; он сильно рассеивает свет и в том месте, где образовалось много микротрещин, возникает блеск, похожий на металлический. Поэтому иногда микротрещины в отличие от обычных магистральных трещин называют *трещинами серебра*.

Мы видим, что при разрушении даже хрупкого полимера, где перемещение сегментов под действием перенапряжений в вершине растущей трещины относительно

невелико и внешне вынужденно-эластическая деформация не проявляется, наибольшие затраты энергии при разрушении идут на деформацию и связанное с этим рассеяние механической энергии в виде теплоты. Особенно сильно поглощается механическая энергия при образовании микротрещин. Чем больше образуется микротрещин (например, при ударе), тем труднее разрушить полимер, тем выше его стойкость к ударным нагрузкам. Образование микротрещин часто проявляется в виде побеления («серебрения») образца в месте удара.

Полимеры в высокоэластическом состоянии к моменту разрушения достигают значительной деформации. Это оказывает сильное влияние на механизм разрыва. На рис. 13.4 показано схематически, как в эластомере первоначальная трещина с острой вершиной затем при деформации постепенно расширяется (раскрывается), но не растет (рис. 13.4, б). Причина этого в низком модуле эластомера по сравнению с модулем хрупкого полимера: при достаточно большой деформации, когда хрупкий полимер мог бы уже разрушиться, в эластомере накопленная механическая энергия еще невелика. Перенапряжение в вершине трещины обуславливает возникновение там дополнительной деформации. Перенапряжения при

этом частично релаксируют, а полимер в вершине трещины дополнительно ориентируется и, значит, упрочняется. Возникает множество тяжей (рис. 13.4, в), состоящих из ориентированного полимера, которые рвутся постепенно по мере накопления энергии в процессе растяжения. Постепенное разрушение ориентированных тяжей эластомера в вершине трещины продолжается до тех пор, пока в уменьшающемся поперечном сечении напряжение не достигнет критического значения, достаточного для быстрого прорастания магистральной трещины, разрушающей образец.

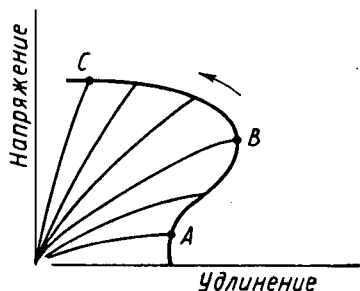


Рис. 13.5. Диаграмма (огibaющая разрывов), показывающая зависимость хода кривой σ — ϵ от температуры или скорости деформации:

кривая ABC соединяет точки, в которых кривые σ — ϵ оканчиваются разрушением образца. Стрелкой показано направление увеличения скорости деформации или уменьшения температуры

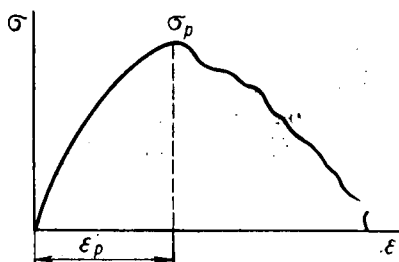


Рис. 13.6. Кривая напряжение — деформация для пластичного материала

При изучении механизма разрушения эластомеров важно всегда помнить, что разрушение их происходит в ориентированном состоянии, когда удлинение при разрыве достигает сотен процентов. К моменту разрыва это уже не тот полимер, который мы взяли в исходном состоянии, поскольку надмолекулярная структура его изменилась в процессе деформации.

Изменение скорости деформации или температуры влияет заметным образом не только на напряжение, при котором происходит разрушение, но и на деформацию (рис. 13.5). Из рис. 13.5 видно, что с ростом скорости растяжения (или при понижении температуры) темп нарастания прочности резко замедляется из-за снижения способности эластомера к развитию больших деформаций, т. е. из-за снижения способности к ориентации. При достижении скорости деформации более 1000% в секунду прочность даже понижается вследствие неспособности полимера к ориентации и релаксации перенапряжений в вершине трещины.

Увеличение температуры выше T_g переводит полимер в вязкотекучее состояние. При этом в условиях растяжения исходная надмолекулярная структура деформируется до момента ее разрушения, когда начинается интенсивный процесс пластического (вязкого) течения. Кривая напряжение — деформация пластического материала приведена на рис. 13.6. Видно, что напряжение растет, достигая максимума, когда происходит разрушение исходной надмолекулярной структуры и в образце возникает шейка. В отличие от

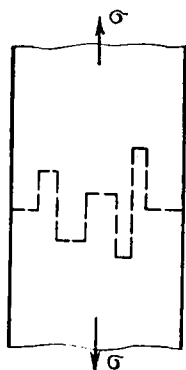


Рис. 13.7. Распространение трещины в высокоориентированном полимере

вынужденно-эластической деформации эффект ориентации в шейке невелик, поскольку происходящая вязкая (необратимая) деформация приводит к релаксации упругих напряжений и свертыванию макромолекул в исходные клубки. Поэтому образование шейки приводит не к упрочнению, а к резкому падению напряжения и постепенному дальнейшему разделению образца на части. При пластическом разрушении величина предела текучести σ_T совпадает с прочностью σ_R . Определение предела текучести, или, как говорят, пластической прочности, имеет большое значение при получении заготовок изделий из невулканизированных резиновых смесей. Если пластическая прочность мала, то невулканизированный резина может разрываться под собственной тяжестью в процессе получения заготовок и подготовки их к вулканизации.

Мы рассмотрели механизм хрупкого эластического и пластического разрыва. Если в стеклообразном или кристаллическом полимере в процессе растяжения образовалась шейка, то на конечной стадии растяжения разрушению подвергается высокоориентированный материал. Это накладывает отпечаток на механизм разрушения. Именно этот механизм реализуется также и при разрушении полимерных волокон, имеющих высокую степень ориентации.

В высокоориентированном полимере велико сопротивление разрастанию трещин поперек образца и очень мало сопротивление разрастанию продольных трещин. Напряжения, необходимые для разрастания трещин в продольном и поперечном направлении, могут различаться в десятки и сотни раз. На рис. 13.7 показана схема прораствания трещины в ориентированной пленке: трещина постоянно меняет направление роста. В высокоориентированной пленке эффект этот может быть настолько велик, что в месте разрушения образуется щеточка из отдельных ориентированных мельчайших волокон.

13.2. Разрушение полимеров длительно действующей постоянной нагрузкой. Кинетическая теория прочности

В соответствии с теорией Гриффита рост трещин в полимере начинается тогда, когда напряжение достигнет критического значения. Наличие перенапряжений в вершине трещины принципиально картины не меняет. Опыт показывает, что для разрушения не всегда необходимо достигнуть критического значения напряжения. Доска, перекинутая через ручей, может долго служить в качестве мостков, но в какой-то момент разрушится, хотя нагрузка в этот момент не превышала «обычную»; паровой котел, работающий под давлением, может работать годами и наконец лопнуть, хотя давление в нем не превысит регламентированного техническими условиями. Мы делаем вывод, что материал, в частности полимерный, можно охарактеризовать не только прочностью в МПа, но и долговечностью — временем, в течение которого он не разрушается под действием заданного напряжения.

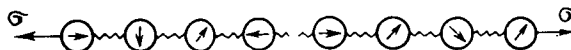


Рис. 13.8. Схема, поясняющая термофлуктуационный разрыв химических связей в напряженном полимере. Разрыв пружины происходит между теми шарами, колебания которых направлены в противоположные стороны

Почему происходит разрушение полимера под действием напряжения заведомо меньшего, чем критическое? Ведь долговечность под нагрузкой много меньше, чем время, необходимое для разрушения полимера только за счет процессов старения. Причины разрушения наглядно можно представить с помощью модели. Пусть имеется система шаров (рис. 13.8), соединенных пружинами, причем каждый шар совершает беспорядочные колебания. Приложим внешнее напряжение σ и растянем пружины, соединяющие шары. Напряжение σ меньше, чем прочность пружин, поэтому система остается неразрушенной. Период колебаний шаров и направление движения каждого шара неупорядочены, поэтому колебания шаров долгое время не нарушают целостности системы. Однако между какой-либо парой шаров может возникнуть ситуация, когда они случайно будут двигаться точно в разные стороны и с максимальным ускорением. Это вызовет дополнительное напряжение соединяющей их пружины и вместе с внешним, постоянно действующим напряжением оно может превысить прочность пружины. Произойдет разрушение системы. Аналогичная картина наблюдается и в полимере. Тепловая энергия распределяется между макромолекулами неравномерно, поэтому случайные флуктуации энергии, ее сосредоточение в определенный момент на более напряженной цепи

приводят к разрыву цепи. Со временем число разрывов накапливается и образующийся дефект разрастается настолько, что происходит зарождение магистральной трещины, приводящей к разрушению всего образца.

Постепенное разрушение под действием флуктуаций тепловой энергии могут претерпевать не только химические связи, но и связи межмолекулярные (раздвижка сегментов). В результате также может образоваться дефект, дающий начало роста трещины.

Такой механизм разрушения объясняет смысл термина *кинетическая теория прочности*: разрушения в напряженном полимере как результат постепенной термомеханодеструкции макромолекул накапливаются до тех пор, пока не создадутся условия, обеспечивающие разрушение всего образца.

Чем больше напряжение, действующее на образец, тем больше вероятность разрыва химической связи при данной температуре. С другой стороны, при одинаковом напряжении вероятность разрыва химической связи тем больше, чем выше температура, т. е. чем значительнее флуктуации тепловой энергии. Эти закономерности количественно отражаются в формуле Журкова:

$$\tau_p = \tau_0 e^{\frac{U_0 - \gamma\sigma}{kT}}, \quad (13.2)$$

где k — константа Больцмана; T — абсолютная температура, а следовательно, произведение kT есть мера энергии колебательного движения атомов в молекуле (ср. с шарами на рис. 13.8). В этом же уравнении τ_0 — период тепловых колебаний атомов, составляющий для полимеров 10^{-12} — 10^{-13} с; τ_p — время ожидания разрыва связей, т. е. долговечность данного полимера; U_0 — энергия активации разрыва связи при напряжении, стремящемся к нулю; σ — напряжение, действующее на полимер.

Увеличение напряжения облегчает преодоление энергетического барьера механодеструкции (см. гл. 17). Произведение $\gamma\sigma$ как раз и есть величина энергии, на которую снижается энергетический барьер разрыва связи под действием напряжения σ , где γ — структурный коэффициент, характерный для данного полимера и зависящий от химического строения макромолекул и от надмолекулярной структуры полимера. Структурный коэффициент как бы определяет эффективность действия напряжения, приводящего к снижению активации процесса разрушения полимера. Чем больше микронеоднородностей в полимере, играющих роль концентраторов напряжения, тем больше γ .

Уравнение (13.2) предполагает линейную зависимость $\lg \tau_p$ от σ или от обратной температуры $1/T$. Соответствующие графики приведены на рис. 13.9. Видно, что прямые, соответствующие разным напряжениям или разным температурам, сходятся в одной точке, называемой полюсом.

Учеными предпринимались неоднократные попытки экспериментально доказать справедливость механизма молекулярно-кинетических процессов в напряженном полимере, приводящих к разрушению. Определяли, например, энергию активации процесса разрушения при разных значениях действующего напряжения, а затем экстраполировали полученные значения к нулевому напряжению в соответствии с уравнением (13.3). Выражение в числителе показав

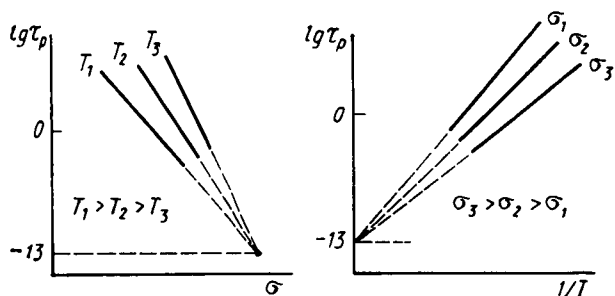


Рис. 13.9. Зависимость долговечности τ_1 от напряжения при разных температурах и от обратной температуры ($1/T$) при разных напряжениях

теля степени уравнения (13.2) имеет смысл энергии активации процесса разрушения:

$$U = U_0 - \gamma\sigma, \quad (13.3)$$

где U зависит от напряжения (уменьшается линейно с ростом σ), а U_0 не зависит от напряжения и имеет смысл энергии активации процесса разрушения ненапряженного полимера. Разрушение химических связей в ненапряженном полимере может произойти только под действием тепловой энергии и поэтому U_0 должно быть тождественно энергии активации процесса термодеструкции U_D . Определенные путем экстраполяции значения U_0 совпали с энергией активации процесса термодеструкции. Так, для поликапроамида $U_0 = 188$ кДж/моль, а $U_D = 180$ кДж/моль; для поливинилхлорида $U_0 = 146$, а $U_D = 134$; для полипропилена $U_0 = 234$, а $U_D = 236$ кДж/моль и т. п. Видно, что значения энергии активации процесса разрушения ненапряженного полимера и энергии активации термодеструкции весьма близки. Это доказывает справедливость молекулярно-кинетических представлений, лежащих в основе кинетической теории прочности.

Если предположить, что деструкция перенапряженных макромолекул имеет место еще до разрушения, то в напряженном полимере должны накапливаться низкомолекулярные продукты термоме-

ханодеструкции — осколки разрушившихся макромолекул. Действительно, поместив напряженный образец полимера в масс-спектрограф, можно наблюдать незначительное выделение низкомолекулярных продуктов, однако непосредственно перед разрушением, когда начинает разрастаться трещина, количество низкомолекулярных продуктов резко возрастает. Можно также поместить напряженный образец в резонатор прибора для определения электронного парамагнитного резонанса и по интенсивности сигнала оценить образование свободных радикалов в полимере. Непосредственно перед разрушением в полимере наблюдается пик концентрации свободных макрорадикалов.

Таким образом можно считать экспериментально подтвержденными основные концепции молекулярно-кинетической теории прочности.

Вместе с тем количественные закономерности, зафиксированные в уравнении (13.2), справедливы для ограниченного числа материалов, что показано в исследованиях С. Б. Ратнера. В действительности при изменении условий нагружения, типа материала и т. п. меняются координаты полюса, где сходятся кривые долговечности (рис. 13.9). Это делает неправомерным автоматическую экстраполяцию прямых долговечности в одну общую фиксированную точку. Линейность зависимостей $\lg \tau_p - \sigma$ также сохраняется иногда в ограниченном интервале изменения параметров уравнения (13.2). Все это не снижает значения кинетической теории прочности, однако требует каждый раз проверки справедливости уравнения (13.2) для всякого нового материала.

При разрушении полимера разрушаются не только химические, но и межмолекулярные связи. В соответствии с концепцией В. Е. Гуля работа разрушения межмолекулярных связей может составлять значительную часть общей работы разрушения. По-видимому, в неориентированных полимерах процесс разрушения захватывает как химические, так, в значительной степени, и межмолекулярные связи. Вклад последних тем больше, чем более полярен полимер, чем прочнее узлы флуктуационной сетки.

Понижая напряжение, можно достичь такого его значения, при котором практически не будет ускоряться разрушение полимера. При таком напряжении долговечность напряженного и ненапряженного полимеров почти одинаковы: в них обоих процессы естественного старения развиваются с одинаковой скоростью. Это напряжение называется *безопасным*. При его достижении кривая долговечности меняет ход (рис. 13.10). Таким образом в кинетической теории прочности нет понятия критического напряжения: всякое напряжение за тот или иной промежуток времени производит разрушение. Однако ниже некоторого значения напряжения, называемого безопасным, разрушение не ускоряется под действием напряжения, а происходит в соответствии с тем, как быстро протекают процессы старения в полимере.

Изложенные выше основы кинетической теории прочности относятся к полимерам, которые мало деформируются перед разрушением. Это полимеры, надмолекулярная структура которых в момент разрушения сохраняется такой же, как в исходном образце, а не меняется кардинально в результате ориентации, как в эластомерах. Изменение надмолекулярной структуры в эластомерах, сильно деформирующихся к моменту разрушения, приводит к тому, что зависимость долговечности от напряжения в них подчиняется закономерностям, отличающимся от тех, что описываются уравнением Журкова.

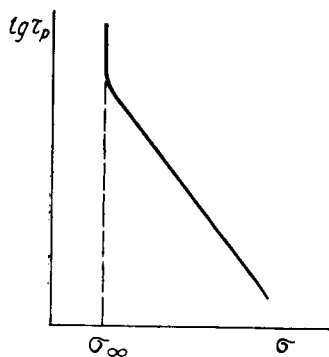


Рис. 13.10. Схема, показывающая наличие безопасного напряжения

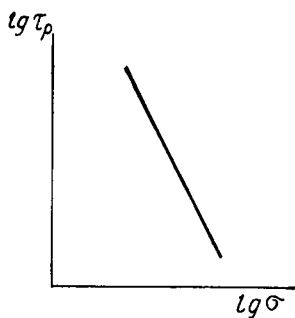


Рис. 13.11. Зависимость долговечности от напряжения для эластичных полимеров

В соответствии с теорией Г. М. Бартенева $\lg \tau_p$ эластичных полимеров линейно уменьшается с ростом $\lg \sigma$ (рис. 13.11), тогда как для мало деформируемых полимеров $\lg \tau_p$ обратно пропорционален σ (см. рис. 13.9). Для эластичных пространственно сшитых полимеров (для резин)

$$\tau_p = B\sigma^{-b}, \quad (13.4)$$

где B и b — константы, зависящие от природы полимера. Константа B отражает также температурную зависимость долговечности:

$$\tau_p = B_0\sigma^{-b}e^{U/kT}. \quad (13.5)$$

Установление достоверных зависимостей долговечности от напряжения или температуры для разных полимеров помогает создать основу для прогнозирования работоспособности изделий и конструкций из полимеров. Линейная зависимость $\lg \tau_p$ от σ или от $\lg \sigma$ позволяет вести интерполяцию, т. е. определять долговечность в пределах того интервала напряжений, который исследован экспериментально, или позволяет экстраполировать, т. е. определять долговечность при напряжениях и температурах, которые находят-

ся вне исследованного интервала напряжений и температур. Здесь, однако, есть ряд осложняющих обстоятельств. Во-первых, константы уравнений (13.3) и (13.4) различны не только для разных полимеров, но и для полимеров с разной предисторией. Ориентация, термообработка, пластификация и т. п. влияют на величину константы γ , и поэтому в каждом случае требуется отдельное исследование данного полимерного материала. Во-вторых, не во всем интервале напряжений кривые долговечности сохраняют линейность (см. рис. 13.10). Практически чаще всего представляет интерес определение долговечности как раз при малых напряжениях (соответствующих напряжениям при эксплуатации) или же определение безопасного напряжения, а это требует долговременных испытаний, поскольку экстраполяция здесь особенно ненадежна. Наконец, в-третьих, оказывается, что для многих полимеров единая точка полюса либо отсутствует, либо меняет положение в зависимости от ряда факторов, например при изменении условий испытаний.

Несмотря на указанные осложнения в прогнозировании работоспособности полимерных материалов и их устойчивости в условиях эксплуатации, рассмотренные теории прочности служат основой многих расчетов, позволяющих оценить оптимальные условия эксплуатации или рассчитать оптимальные конструкции изделий из полимеров.

13.3. Влияние структуры полимера и условий испытания на прочность

Большое значение прочности как важнейшей характеристики механических свойств полимеров требует выяснения закономерностей влияния структуры полимера и внешних факторов на прочность.

Молекулярная масса. С ростом молекулярной массы в полимере сначала возникает, а затем и совершенствуется флуктуационная сетка. Это приводит к увеличению поглощения энергии при деформации в момент роста трещины. Прочность увеличивается с ростом молекулярной массы до определенного предела, соответствующего полному формированию надмолекулярной структуры, после чего далее меняется незначительно. В области молекулярных масс более 50—100 тыс. прочность мало зависит от молекулярной массы.

Полярность полимера. Увеличение межмолекулярного взаимодействия в целом приводит к росту прочности. Так, кривая зависимости прочности от молекулярной массы для полиамидов проходит выше, чем для полиолефинов. Однако какие-либо количественные характеристики влияния полярности на прочность полимеров затруднительны, поскольку при переходе от одного полимера к другому одновременно с изменением полярности обычно изменяются молекулярная масса, кристалличность и т. п.

Ориентация макромолекул. Влияние ориентации рассмотрено в гл. 12. Ориентация всегда приводит к увеличению прочности в направлении ориентации и снижению ее в поперечном направлении. Для уменьшения анизотропии прочности полимер ориентируют в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Прочность листов и пленок после двухосной ориентации увеличивается в обоих направлениях.

Надмолекулярная структура. Увеличение размеров кристаллических образований, в частности сферолитов, при неизменной общей степени кристалличности приводит к снижению деформируемости полимера (снижению разрывных деформаций) и к снижению прочности. Увеличение степени кристалличности приводит к росту прочностных показателей. Примером может служить полиэтилен высокой плотности, более прочный, чем полиэтилен низкой плотности.

Густота пространственной сетки. В эластомерах прочность растет по мере увеличения густоты пространственной сетки. После достижения оптимальной густоты прочность начинает снижаться, потому что ограничивается подвижность молекулярных цепей, снижается их способность к ориентации при растяжении, а также увеличивается дефектность пространственной сетки в целом.

Температура и скорость деформации. С ростом скорости деформации или при понижении температуры прочность увеличивается, а разрывное удлинение проходит через максимум. При средних скоростях деформации $\lg \sigma_p$ примерно пропорционален логарифму скорости деформации. Так, с увеличением скорости деформации полистирола с 5 до 15 мм/с прочность увеличивается с 52 до 67 МПа.

13.4. Динамическая усталость полимеров

С утомлением полимеров под действием многократно повторяющихся нагрузок мы сталкиваемся часто и в технике, и в быту. Сумка из полихлорвиниловой пленки начинает растрескиваться по месту сгиба, хотя остальная часть ее не имеет никаких признаков старения или разрушения. Резина, из которой изготовлен амортизатор, подвергающийся периодическим деформациям, разрушается намного раньше, чем та же резина, находящаяся в напряженном состоянии, но в отсутствие динамических нагрузок.

Динамическая усталость, или утомление, полимера — это снижение его прочности под действием многократных периодических нагрузок или деформаций.

Необходимо изучение закономерностей изменения свойств или закономерностей разрушения полимеров в условиях многократных деформаций. Существует два основных режима нагружения полимеров при испытании на динамическую усталость: один из них — это режим $\varepsilon_0 = \text{const}$ и $\varepsilon_{\text{ср}} = \text{const}$; другой режим утомления $\sigma_{\text{ср}} =$

$=\text{const}$, $\sigma_0=\text{const}$. Первый режим аналогичен условиям опыта по релаксации напряжений. На рис. 13.12 показана зависимость напряжения от времени. Будем для простоты полагать, что осуществляется деформация растяжения, хотя все выводы справедливы и для других видов деформации. Из схемы прибора для испытаний

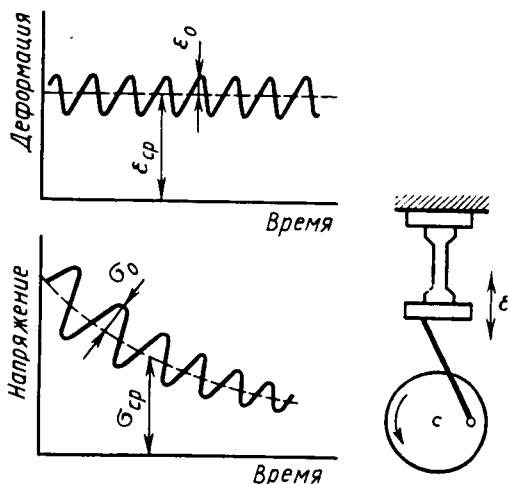


Рис. 13.12. Изменение амплитуды напряжения σ_0 и среднего значения напряжения σ_{cp} в условиях многократных деформаций при заданном постоянном ϵ_0 и ϵ_{cp} . Показана схема прибора для испытаний при $\epsilon_0=\text{const}$ и $\epsilon_{cp}=\text{const}$

на утомление видно, что полимерному образцу можно задать определенное удлинение ϵ_{cp} путем соответствующего перемещения верхнего зажима и измерять возникающее напряжение σ_{cp} . Кривая на рис. 13.12 показывает, что это удлинение ϵ_{cp} сохраняется во времени постоянным. При вращении кривошипа нижний зажим совершает колебательные движения и обеспечивает заданную постоянную амплитуду деформаций ϵ_0 . При этом можно измерить амплитуду возникающего напряжения. Мы знаем, что в процессе релаксации напряжений деформация остается постоянной, а напряжение снижается. Из

схемы на рис. 13.12 видно, что при утомлении снижается как σ_{cp} , так и амплитудное значение напряжения σ_0 . Одновременно развивается и процесс утомления, основным признаком которого является снижение прочности. Когда прочность окажется равной суммарному напряжению ($\sigma_{cp} + \sigma_0$), произойдет разрушение. Сопротивление полимера утомлению или усталостную прочность удобно характеризовать не временем до разрушения, а числом циклов деформации до разрушения N_p .

Для второго основного режима испытаний на утомление схема рабочего узла (также работающего в режиме растяжения) приведена на рис. 13.13. Этот режим аналогичен испытанию на ползучесть, когда задано напряжение в образце и измеряется увеличение длины. В данном случае на нижний зажим также действует заданное среднее значение напряжения σ_{cp} , а верхний зажим колеблется с заданной частотой и с заданной амплитудой напряжения σ_0 . Из рис. 13.13 видно, что со временем происходит увеличение как ϵ_{cp} , так и амплитудного значения деформации ϵ_0 .

Как и в первом режиме испытания, со временем кроме релаксационных процессов происходит утомление, т. е. снижение прочности полимера. Когда прочность достигнет величины заданного суммарного напряжения, произойдет разрушение. Число циклов деформации до разрушения является мерой динамической выносливости.

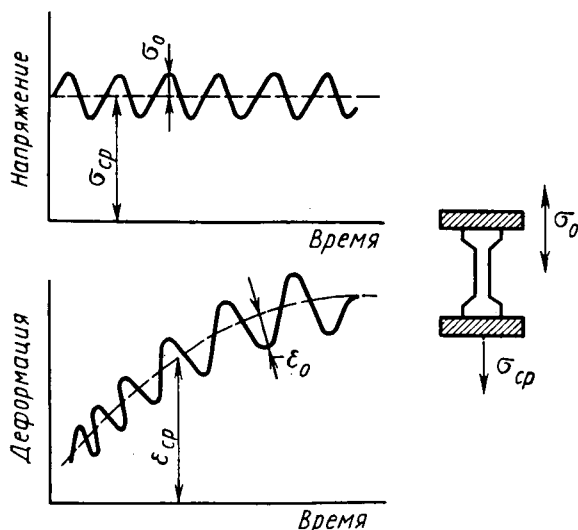


Рис. 13.13. Изменение амплитуды деформации ϵ_0 и среднего значения деформации ϵ_{cp} в условиях многократных деформаций при заданном постоянном σ_0 и σ_{cp} . Показана схема прибора для испытаний при $\sigma_0 = \text{const}$ и $\sigma_{cp} = \text{const}$

Помимо этих двух методов испытаний на усталость существует множество других методов. В этих методах может осуществляться частичная комбинация первых двух, может отличаться форма кривой напряжения или деформации в каждом цикле. Так, например, циклы могут быть несинусоидальными, «острыми» и чередоваться с определенными промежутками времени без нагружения (цикл — отдых, цикл — отдых и т. д.). Распространен симметричный цикл утомления, когда растяжение образца чередуется со сжатием. Разнообразие циклов обусловлено тем, что лабораторные испытания на утомление дают тем более достоверные результаты, чем ближе характер нагружения в лабораторных условиях к характеру нагружения в условиях эксплуатации.

Рассмотрим поведение двух материалов, например резины и пластмассы, в разных режимах утомления.

Пусть пластмасса испытывается в режиме I. Поскольку испытания должны проводиться в разумно короткий срок, то зададим достаточно большое значение амплитуды деформации. Пластмасса — жесткий материал, ее модуль велик, поэтому при заданной дефор-

мации в образце возникает значительное напряжение. Механическая энергия, которая накапливается в образце, или, иначе говоря, работа деформации, равна площади под кривой напряжение — деформация. Работа деформации поэтому тем больше, чем больше произведение $\sigma_0 \epsilon_0$. Приблизительно можно считать работу деформации $A = \sigma_0 \epsilon_0 / 2$. Значительная амплитуда деформации и значительное σ_0 обуславливают большую работу A . Чем больше подводимая в каждом цикле работа, тем быстрее происходят изменения в структуре полимера, быстрее развивается процесс утомления. Очевидно, что при этом число циклов до разрушения N_p будет невелико, т. е. образец разрушится быстро.

Пусть пластмасса испытывается теперь в режиме II, т. е. при $\sigma_0 = \text{const}$. Задаем достаточно большое значение σ_0 , чтобы испытание завершилось в разумно короткие сроки. Поскольку у пластмассы высокий модуль деформации, даже при значительном σ_0 значение ϵ_0 окажется небольшим (пластмасса мало деформируется). Работа деформации в каждом цикле окажется поэтому также небольшой и число циклов до разрушения окажется большим.

Сказанное позволяет сформулировать и определенное правило для эксплуатации пластмассовых изделий при циклических нагрузках: они лучше работают в режиме $\sigma_0 = \text{const}$ и хуже работают, быстрее разрушаются в режиме $\epsilon_0 = \text{const}$.

Теперь перейдем к анализу динамической выносливости резины в режимах I и II. При испытании по режиму I зададим большую ϵ_0 . Учитывая, что модуль резины существенно меньше, чем модуль пластмассы, делаем вывод, что в резине разовьются малые напряжения. В целом это означает, что в каждом цикле деформации по режиму I к образцу подводится небольшая работа (A мало) и поэтому образец долго не разрушится (N_p велико). Обратная картина при испытании резины по режиму II. Задаем большое σ_0 при малом значении модуля резины, получим, однако, большое значение ϵ_0 , а следовательно, и большую работу A , подводимую в каждом цикле. Это приведет к быстрому разрушению, т. е. малому N_p . Резиновый (низкомодульный) образец более долговечен при испытании в режиме постоянной деформации.

Снижение прочности в процессе утомления обусловлено различными факторами, относительная роль которых зависит от типа полимера и условий испытания.

1. При многократных деформациях происходят механохимические реакции деструкции макромолекул. В полимере всегда существуют микронеоднородности структуры как в виде трещин и механических включений, так и в виде захлестов, переплетений макромолекул, которые испытывают фактически более высокое напряжение, чем среднее в образце. Это облегчает механодеструкцию.

2. Происходят процессы перегруппировки надмолекулярных структур, рекристаллизации, ориентации и т. п., что приводит вместе с механохимическими процессами не только к снижению проч-

ности, но и к необратимому изменению размеров образца, его «разнашиванию» в процессе утомления (см., например, рис. 13.13).

3. В процессе утомления в каждом цикле деформации выделяется некоторое количество теплоты и, если теплоотвод затруднен, а подвод тепла за счет механической энергии велик, то разогрев может быть велик. Так, температура в автопокрышке летом при быстром движении автомобиля может превышать 100°C . Тепловыделение особенно велико, когда время релаксации полимера близко к продолжительности цикла, т. е. критерий $D=\tau/t$ близок к еди-

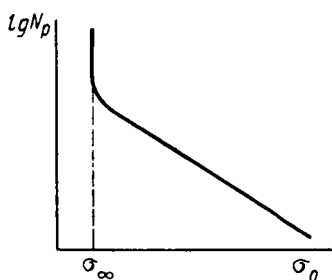


Рис. 13.14. Зависимость числа циклов до разрушения $\lg N_p$ от амплитуды напряжения для высокомодульного материала (пластмасса)

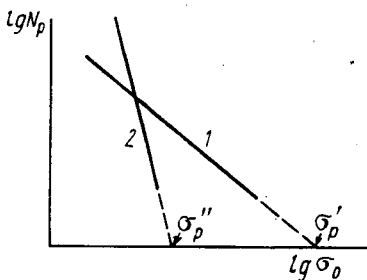


Рис. 13.15. Зависимость числа циклов до разрушения $\lg N_p$ от амплитуды напряжения $\lg \sigma_0$ для низкомоульного материала (резина)

нице. Сильный разогрев в процессе динамического нагружения пластмассы может приблизить температуру образца к той области, где существует максимум механических потерь, т. е. к области $D=1$. И тогда тепловыделение может катастрофически возрасти и произойдет тепловое разрушение образца.

4. Наконец при утомлении в результате подвода механической энергии и в результате саморазогрева могут интенсивно протекать процессы окисления (старения).

Указанные выше факторы являются причиной снижения прочности полимеров в процессе утомления.

Для прогнозирования работоспособности полимеров в режиме многократных деформаций необходимо знать как число циклов до разрушения зависит от амплитуды напряжения σ_0 . Обобщая многочисленные экспериментальные данные, удалось показать, что характер этих зависимостей аналогичен соответствующим закономерностям для долговечности под постоянной нагрузкой [уравнения (13.2) и (13.4)].

На рис. 13.14 показана зависимость числа циклов до разрушения от амплитуды напряжения для жесткого малодеформируемого материала. Мы видим полную аналогию с рис. 13.10, где приведена

зависимость $\lg \tau_p$ от σ . При определенном малом значении $\sigma = \sigma_\infty$ число циклов до разрушения N_p становится очень большим. Мы говорим, что σ_∞ является амплитудой напряжения, допустимой в эксплуатации полимера. Это *безопасная амплитуда напряжения*. Обычно можно считать, что $\sigma_\infty = (0,2-0,3)\sigma_p$, где σ_p — прочность полимера при однократном растяжении на динамометре. Кривую на рис. 13.14 называют иногда кривой Веллера. Часто ее приводят в обратных координатах $\sigma_0 - \lg N_p$, когда по оси ординат откладывают σ_0 .

На рис. 13.15 показана зависимость $\lg N_p - \lg \sigma_0$ для эластичного полимера. Снова видна аналогия кривых на рис. 13.15 с кривыми на рис. 13.11, соответствующими долговечности резин при разных напряжениях. Представленную на рис. 13.15 зависимость можно выразить в виде эмпирической формулы М. М. Резниковского:

$$\lg N = \beta \lg \frac{\sigma_p}{\sigma_0}, \quad (13.6)$$

где σ_0 — прочность полимера; β — так называемый коэффициент выносливости, показывающий темп снижения прочности при утомлении. Чем больше β , тем лучше сопротивляется полимер развитию усталостных процессов в нем. Приведенная на рис. 13.15 кривая для другого полимера показывает, что менее прочный полимер, но имеющий большее значение β , может быть более динамически выносливым. Резина, поведение которой характеризуется кривой 2 при малых амплитудах напряжения, может выдерживать больше циклов до разрушения, чем более прочная резина (кривая 1), но обладающая меньшим коэффициентом выносливости β .

В заключение необходимо подчеркнуть, что прочность полимеров, как правило, в несколько раз ниже теоретической, что обусловлено наличием дефектов — концентраторов напряжений. Наличие дефектов приводит к тому, что определяемое значение прочности является среднестатистическим. Существует разброс значений прочности и проявляется влияние масштабного фактора на прочность. Теорией, качественно правильно объясняющей закономерности прочности твердых полимеров, является теория Гриффита, отклонения от которой тем больше, чем большая доля упругого напряжения в разрушаемом образце идет на потери, связанные с процессами деформации. Наряду с понятием прочности по Гриффиту существует понятие долговечности, т. е. времени, в течение которого образец разрушается под действием данного напряжения, меньшего чем σ_p . Установлена прямая пропорциональность между $\lg \tau_p$ и σ для твердых полимеров, малодеформируемых в момент разрушения, и прямая пропорциональность между $\lg \tau_p$ и $\lg \sigma$ для эластичных полимеров (резин). Аналогичным образом при динамическом режиме нагружения циклическими нагрузками существует прямая пропорциональность между $\lg N_p$ и σ_0 для твердых полиме-

ров и прямая пропорциональность между $\lg N_p$ и $\lg \sigma_0$ для резин. Эти зависимости позволяют лишь весьма приблизительно прогнозировать работоспособность полимеров в разных условиях эксплуатации.

Литература к части 2

1. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И. Химическое строение и физические свойства полимеров. — М.: Химия, 1983, 248 с.
2. Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В. Физика и механика полимеров. — М.: Высшая школа, 1983, 391 с.
3. Бартенев Г. М. Прочность и механизм разрушения полимеров. — М.: Химия, 1984, 279 с.
4. Бухина М. Ф. Техническая физика эластомеров. — М.: Химия, 1984, 224 с.
5. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. — М.: Химия, 1977, 438 с.
6. Гуль В. Е. Структура и прочность полимеров. — М.: Химия, 1978, 350 с.
7. Гуль В. Е., Кулезнев В. Н. Структура и механические свойства полимеров. — М.: Высшая школа, 1979, 351 с.
8. Кауш Г. Разрушение полимеров. — М.: Мир, 1981, 440 с.
9. Малкин А. Я., Аскадский А. А., Коврига В. В. Методы измерения механических свойств полимеров. — М.: Химия, 1978, 330 с.
10. Привалко В. П. Молекулярное строение и свойства полимеров. — Л.: Химия, 1986, 238 с.
11. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. И. Кинетическая природа прочности твердых тел. — М.: Наука, 1974, 560 с.
12. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. — М.: Химия, 1978, 544 с.
13. Тадмор З., Гогос К. Теоретические основы переработки полимеров. — М.: Химия, 1984, с. 628.
14. Уорд И. Механические свойства твердых полимеров. — М.: Химия, 1975, 357 с.
15. Энциклопедия полимеров. — М.: Советская энциклопедия, 1977. Т. I—III.



Химические реакции полимеров

Химическая природа полимеров, как видно из рассмотрения способов их получения и строения макромолекул (см. ч. 1), принципиально не отличается от химической природы их низкомолекулярных аналогов (например, полиэтилен, полипропилен и другие производные этиленовых углеводородов и этан, пропан и другие парафины и их производные). Основная разница состоит в огромной длине макромолекул полимеров по сравнению даже с «большими» молекулами низкомолекулярных аналогов. Это придает полимерам тот особый комплекс физико-механических свойств (см. ч. 2), благодаря которому они сильно отличаются от низкомолекулярных соединений (высокая механическая прочность, способность к образованию прочных тонких пленок, покрытий, волокон).

Общность химической природы полимеров и однотипных низкомолекулярных соединений является основой общности их химических свойств и типов химических реакций и превращений. Поэтому понятие «химия полимеров» делится на две большие и несколько разноплановые составляющие — химия получения полимеров (о чем уже шла речь в ч. 1 книги) и химия превращений макромолекул, т. е. химические реакции макромолекул. Последней цели посвящена ч. 3 книги. Полимерным макромолекулам присущи все химические реакции, которые известны в органической химии для насыщенных и ненасыщенных алифатических и ароматических углеводородов и их производных, других низкомолекулярных аналогов соответствующих полимеров.

На протекание химических реакций макромолекул кроме их большой длины, оказывают влияние и другие факторы: пространственное строение элементарных звеньев, форма и различные виды взаимной укладки макромолекул, т. е. надмолекулярные структуры, в том числе и кристаллические области. В зависимости от этого может изменяться глубина химических превращений макромолекул, что сказывается на структуре и свойствах конечных продуктов.

ГЛАВА 14

Общая характеристика химических реакций полимеров

Изучение химических реакций полимеров имеет в виду две важные, но различные цели: модификацию свойств известных и доступных природных или промышленных полимеров и стабилизацию свойств полимера, которые могут изменяться в нежелательную сторону в результате воздействия теплоты, света, воздуха и разных химических веществ, в контакте с которыми находится изделие из полимера. Так, например, защита от тепловых и окислительных воздействий позволяет резко удлинить сроки эксплуатации изделий из полимеров. Совершенно очевидно, что задачи модификации и стабилизации полимеров могут тесно переплетаться, так как в результате модификации могут быть получены более стабильные полимеры. Таким образом, модификацией можно назвать изменение свойств полимеров для получения нового качества или устранения нежелательного качества полимера. Модификация может быть физической и химической. Для улучшения свойств полимеров при физической модификации используется направленное изменение их физической структуры (см. ч. 2), а при химической модификации — химические реакции по функциональным группам или активным центрам в макромолекулах. Однако во всех случаях модификация приводит к изменению не только химических, но и физических и механических свойств полимеров. Именно тесная связь этих свойств, как мы уже знаем, определяет ценные качества полимеров в природе, технике и быту.

Химическое строение молекул при физической модификации не изменяется, а при химической изменяется. Могут быть и смешанные случаи, так как в результате химических реакций в полимерах изменяется их физическая структура.

14.1. Особенности химических реакций полимеров в сравнении с низкомолекулярными аналогами

Обычно при первичной оценке химических реакций в полимерах руководствуются так называемым принципом равной реакционной способности (принцип Флори), согласно которому реакционная способность функциональной группы не зависит от того, присоединена ли она к полимерной цепи любой длины или находится в составе малой молекулы низкомолекулярного соединения. Качественно этот принцип соблюдается, однако при детальном, особенно количественном, сравнении отмечены существенные отличия в реакционной способности низко- и высокомолекулярных соединений аналогичной химической природы. Так, если сопоставить энергию отрыва атома водорода в ряду насыщенных углеводов, то в сравни-

тельных единицах она составит для гептана 11, для полиэтилена 3, для полиизобутилена 2 единицы.

Для полимеров нехарактерно полное превращение реагирующих функциональных групп, которое определяется не только стехиометрией реакции, но и наличием макромолекул как кинетических единиц. В процессе химических реакций в полимерных цепях лишь часть функциональных групп участвует в той или иной реакции, а другая часть остается неизменной вследствие трудности доступа реагента к функциональным группам, например внутри свернутой макромолекулы, или вследствие наличия каких-либо видов надмолекулярной организации в полимерах, или в результате малой подвижности сегментов макромолекул в массе, в растворе и т. д. При этом должно соблюдаться условие, чтобы скорости диффузии реагирующих компонентов не являлись лимитирующим фактором, т. е. скорость химической реакции не должна контролироваться диффузией и скоростью растворения реагирующих веществ. Речь идет, таким образом, о влиянии чисто полимерной природы вещества на характер химических реакций и степень превращения компонентов. В любой макромолекуле полимера после химической реакции всегда присутствуют химически измененные и неизменные звенья, т. е. макромолекула, а следовательно, и полимер в целом характеризуются так называемой *композиционной неоднородностью*. Она оценивается по двум показателям: неоднородность всего состава в общем, т. е. композиционный состав конечного продукта (процент прореагировавших функциональных групп) и неоднородность распределения прореагировавших групп по длине макромолекулярных цепей. Неоднородность может иметь различный характер сочетания одинаковых звеньев измененных и неизменных функциональных групп: статистическое их распределение по длине цепи с ограниченной протяженностью (диады, триады, т. е. два, три одинаковых звена подряд) или более протяженные типа блоков в блок-сополимерах (см. ч. 1). Малые по длине участки одинаковых звеньев могут быть расположены вдоль цепи тоже статистически или регулярно и таким образом композиционная неоднородность полимеров после каких-либо химических реакций имеет достаточно широкий спектр показателей, которым она характеризуется.

Молекулярно-массовое распределение также влияет на характер размещения композиционно неоднородных звеньев, так как разные по длине макромолекулы в разной степени подвергаются данному типу химического превращения. Наряду с более полно прореагировавшими в полимере присутствуют менее полно прореагировавшие макромолекулы.

Все сказанное выше может быть проиллюстрировано на примере хлорирования полиэтилена в различных условиях (рис. 14.1). Как видно, композиционная неоднородность полимера при одном и том же среднем содержании различных звеньев в его структуре

существенно влияет на физико-механические свойства полимеров, в данном случае жесткость. Получение композиционно неоднородных продуктов может быть осуществлено как путем химических реакций в макромолекулах, так и при синтезе, например, сополимеров различного строения. Последнее хорошо иллюстрируется при сравнении статистических и блок-сополимеров бутадиена и стирола. При одном и том же процентном содержании звеньев стирола и

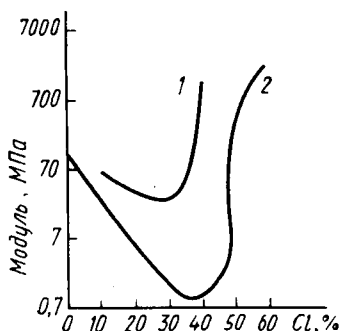


Рис. 14.1. Зависимость жесткости (модуля) хлорированного полиэтилена от содержания присоединенного хлора при проведении процесса хлорирования в водной суспензии (1) и в растворе тетрагидрофурана (2) [4]

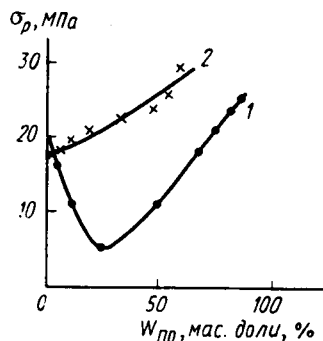


Рис. 14.2. Зависимость разрывной прочности блок-сополимеров этилена с пропиленом от содержания звеньев пропилена ($W_{пр}$, мас. %) при 6 (1) и 24 (2) блоках в цепи [4]

бутадиена (30/70) в составе сополимера статистический сополимер (каучук СКС-30) по свойствам резко отличается от блок-сополимера (термоэластопласт ДСТ-30). В последнем присутствуют твердые частицы (домены) полистирольной фазы, которые сегрегированы, распределены дискретно в эластичной матрице полибутадиеновых блоков и заметно упрочняют систему в целом. Такой сополимер имеет две температуры стеклования. В статистическом же сополимере звенья стирола и бутадиена не образуют самостоятельной фазы, и сополимер имеет одну температуру стеклования.

На рис. 14.2 приведены примеры зависимости физико-механических свойств сополимеров этилена и пропилена от размера блоков из пропиленовых звеньев в цепях. Увеличение длины блоков пропиленовых звеньев ведет к упрочнению сополимера, так как эти блоки лучше сегрегируют в отдельные домены в виде самостоятельной фазы, выступающей в качестве усиливающего наполнителя. Иными физико-механическими свойствами обладает чередующийся сополимер этилена и пропилена, который содержит по 50% пропиленовых и этиленовых звеньев. Его можно получить двумя

путями — гидрированием линейного 1,4-полиизопрена (т. е. путем химической модификации полиизопрена) или синтезом чередующегося сополимера этилена и пропилена.

14.2. Классификация химических реакций полимеров

Можно предложить три вида классификации химических реакций в полимерах. Во-первых, их можно классифицировать по аналогии с реакциями в низкомолекулярных системах, т. е. применить принятую в органической химии классификацию: реакции замещения, присоединения, по функциональным группам производных углеводов и т. д. Здесь нет необходимости приводить ее полностью, так как она принципиально не отличается от известной классификации химических реакций углеводов, их производных и других органических соединений с теми же функциональными группами, что и в полимерах.

Во-вторых, может быть рассмотрена классификация химических реакций в полимерах в зависимости от молекулярной природы реагентов при различной их химической природе: полимер — низкомолекулярное вещество; функциональные группы внутри одной макромолекулы; функциональные группы разных макромолекул; химический распад (деструкция) макромолекул. По этой классификации за основу взято исходное состояние реагирующих компонентов по высоко- или низкомолекулярной природе обоих или одного из них. Конечное состояние может быть также высоко- или низкомолекулярным (последнее — в случае деструкции макромолекул).

И, наконец, в-третьих, классификация может быть основана на характере изменения химической структуры макромолекул в результате химических реакций в них. Эта классификация представляется наиболее информативной с точки зрения состояния и свойств конечных, т. е. целевых, продуктов реакции. Согласно этой классификации различают полимераналогичные, внутримолекулярные и межмакромолекулярные реакции полимеров. Если при химической реакции происходит только изменение химического состава и природы функциональных групп в полимере без изменения исходной длины макромолекулы, то такие превращения полимеров называются *полимераналогичными*. Если в результате реакции изменяется длина исходной макромолекулярной цепи (как правило, в сторону уменьшения) или в цепи появляются циклические структуры, но сами макромолекулы остаются химически несвязанными друг с другом, то такие реакции называются *внутримолекулярными*. Если же исходные макромолекулы соединяются друг с другом химическими связями в результате реакции функциональных групп макромолекул друг с другом или взаимодействия полифункциональных низкомолекулярных реагентов с разными макромолекулами, то такие реакции называются *межмакромолекулярными*. Они приводят

к образованию полимеров сетчатой структуры (см. ч. 1), физико-механические свойства которых существенно отличны от свойств аналогичных по природе полимеров, состоящих из изолированных макромолекул (потеря текучести, растворимости, увеличение термостойкости, резкий рост модуля упругости, прочности, сопротивления различным воздействиям, в том числе растворителей, и др.).

Практически часто применяется смешанная классификация химических реакций в полимерах по видам соответствующих превращений макромолекул и видам воздействия на них. В ряде случаев определенный вид воздействия приводит и к одному виду изменений макромолекул, но иногда в зависимости от химической природы полимеров один и тот же вид воздействия может привести к разным изменениям структуры макромолекул. Например, при действии высоких температур может протекать деструкция, т. е. распад линейных макромолекул у одних полимеров (полипропилен, полистирол), циклизация — у других (полиакрилонитрил), образование сетчатых структур — у третьих (1,2-полибутадиен, сополимер бутадиена со стиролом), а также смешанные случаи (полиизопрен и др.). При облучении, например, полиэтилена одновременно протекают реакции соединения макромолекул друг с другом (сшивание) и распада отдельных молекул (деструкция).

Макромолекулярная природа полимеров существенно изменяет протекание в них химических реакций по сравнению с низкомолекулярными аналогами. Например, при взаимодействии с серой или кислородом низкомолекулярных олефинов, моделирующих строение элементарных звеньев полидиенов, образуются соответствующие низкомолекулярные сульфиды, альдегиды, кетоны и другие соединения. У полидиенов эти реакции, аналогичные по механизму, приводят к образованию сетчатых структур (серная вулканизация) или продуктов распада макромолекул на более мелкие образования (окислительная деструкция). При этом существенно изменяются молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение исходных полимеров и их физико-механические свойства.

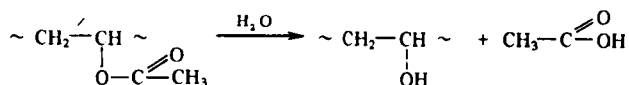
Важную роль играет гомогенность или гетерогенность химических реакций в полимерах. Если реагирующий низкомолекулярный компонент растворим в полимере и скорость его растворения значительно превосходит скорость химической реакции, то реакция является гомогенной. Если же реагирующий компонент плохо растворим в полимере, или находится в избытке по сравнению с концентрацией насыщения и образует в нем отдельную фазу, или скорость химической реакции больше скорости растворения и диффузии низкомолекулярного реагента, то реакция имеет гетерогенный характер.

В ряде случаев химические реакции в полимерах имеют признаки топохимических реакций, т. е. локализуются и развиваются в определенных объемах системы, например у поверхности нерастворимых компонентов (оксиды и соли металлов и др.).

Согласно классификации, предложенной Н. А. Платэ с сотр. [4], можно выделить следующие основные отличия реакций полимеров от реакций их низкомолекулярных аналогов в связи со спецификой полимерного состояния вещества: 1) реакции, присущие только полимерному состоянию вещества: распад макромолекул на более мелкие образования или до исходных молекул мономеров и межмакромолекулярные реакции; 2) конфигурационные эффекты, связанные с изменением механизма или скорости химической реакции вследствие присутствия в макромолекулах звеньев иной пространственной конфигурации («эффект соседа»); 3) конформационные эффекты, связанные с изменением конформации макромолекулы в массе полимера или в растворе, после того как прошла химическая реакция; 4) концентрационные эффекты, влияющие на изменение скорости реакции вследствие изменения концентрации реагирующих групп около макромолекулы в растворе; 5) надмолекулярные эффекты, связанные с распадом или формированием новых надмолекулярных структур в массе или растворе полимера, способных изменить скорость реакции и структуру конечных продуктов.

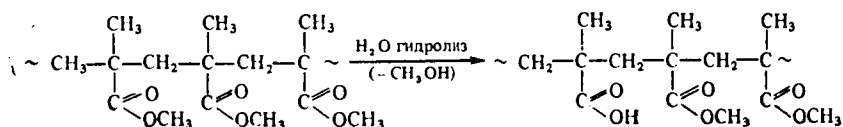
14.3. Проявление специфики полимерного состояния вещества в химических реакциях

Типичным случаем полимераналогичного превращения и получения композиционно неоднородных продуктов является реакция гидролиза поливинилацетата, приводящая при полном ее завершении к получению поливинилового спирта:

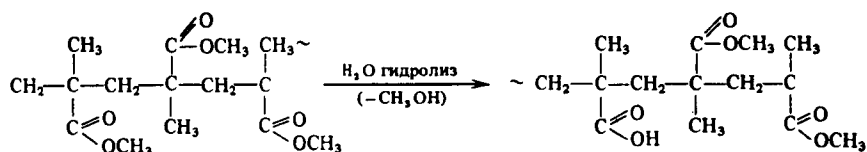


Длина макромолекулы не меняется, но реагируют не все сложноэфирные группы. Поэтому конечный продукт композиционно неоднороден — наряду с появляющимися гидроксильными группами он содержит непрореагировавшие сложноэфирные группы в пределах одной макромолекулы.

Гидролиз полиметилметакрилата изо- и синдиотактической структуры, где проявляются конфигурационные эффекты:



Скорость кислотного гидролиза изотактического изомера более чем вдвое превышает скорость гидролиза синдиотактического изомера. У такого изотактического полиметилметакрилата все сложноэфирные группы расположены в одной плоскости, т. е. соседние группы находятся в минимальном удалении друг от друга. Образующаяся при гидролизе карбоксильная группа катализирует гидролиз соседней сложноэфирной группы за счет образования водородной связи. В синдиотактическом изомере геометрия расположения соседних сложноэфирных групп, когда они максимально удалены друг от друга, не позволяет образоваться подобному комплексу, и скорость гидролиза замедлена:



При реакции низкомолекулярных спирта и кислоты образуется сложный эфир определенного строения, тоже низкомолекулярный. Если же реагирует, например, полиакриловая кислота с низкомолекулярным спиртом или поливиниловый спирт с низкомолекулярной кислотой, то в каждый момент времени реакции и по ее завершении в цепях содержатся сложноэфирные и непрореагировавшие кислотные или гидроксильные группы в разных соотношениях. Таким образом, каждая макромолекула содержит в своей структуре разные функциональные группы, а полимер в целом композиционно неоднороден. В результате реакционной способности соседних функциональных групп повысится или понизится вследствие наличия рядом прореагировавшей функциональной группы («эффект соседа»), а свойства продуктов этерификации будут различны.

Если реакция протекает в растворе полимера, то свернутая или выпрямленная форма макромолекулы соответственно затрудняет или облегчает вероятность столкновения реагента с функциональ-

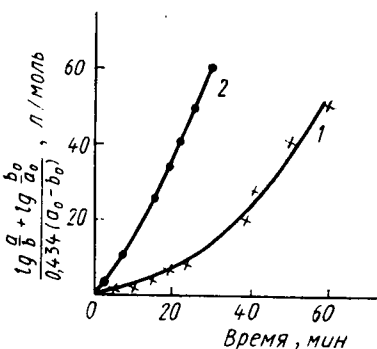


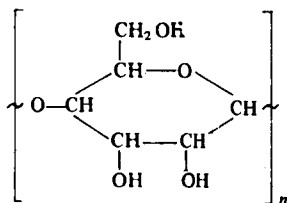
Рис. 14.3. Кинетика гидролиза поливинилацетата [4] со степенью полимеризации около 9000 (1) и этилацетата (2) в среде ацетон — вода в отношении 70 : 30 об. долей, % при 20°C:

на оси ординат a_0 и b_0 — начальные концентрации NaOH и эфирных групп; a и b — концентрации NaOH и эфирных групп в момент времени t

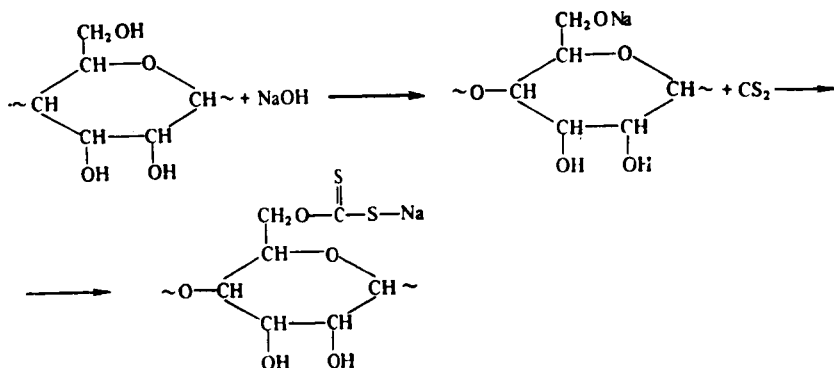
ными группами макромолекул, что приводит к различию в композиционной неоднородности конечных продуктов.

Влияние конформационных факторов на кинетические характеристики реакций полимеров может быть проиллюстрировано на примере щелочного гидролиза поливинилацетата. На начальной стадии этой реакции скорость гидролиза поливинилацетата значительно меньше, чем при реакции его низкомолекулярного аналога (например, этилацетата). Линейная зависимость (рис. 14.3) в координатах для реакции второго порядка наблюдается только для низкомолекулярных аналогов, а у полимерного винилацетата скорость гидролиза тем меньше, чем выше степень полимеризации. Эффект соседних прореагировавших групп должен был бы приводить к ускорению реакции (см. выше пример гидролиза изотактического полиметилметакрилата). Проявляющееся замедление реакции объясняется меньшей доступностью эфирных групп в полимере к атаке низкомолекулярным реагентом (вода, щелочь) вследствие свернутости макромолекулярного клубка.

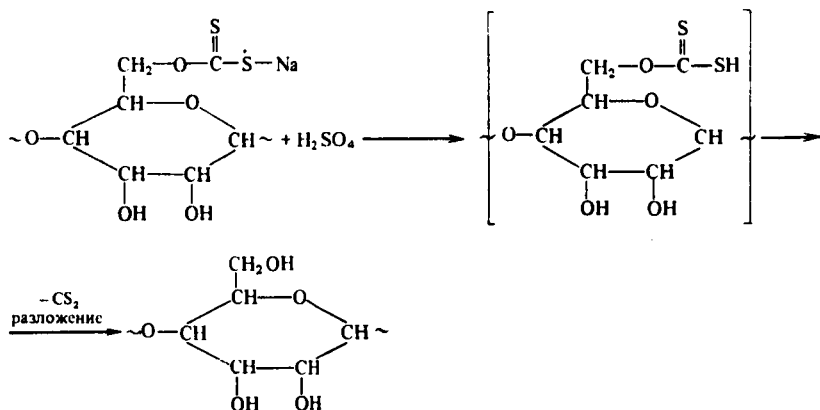
Различные надмолекулярные образования и структуры в полимерах также существенно влияют на характер протекания химических реакций. Так, скорости реакций целлюлозы существенно зависят от ее морфологии. Многие реакции модификации целлюлозы протекают гетерогенно, так как она нерастворима или частично растворима в реакционной среде. Реагент часто вообще не достигает некоторых гидроксильных групп в молекуле целлюлозы, прочно соединенных водородными связями:



Этими особенностями строения природной целлюлозы, а также ее высокой молекулярной массой (500—600 тыс.) обусловлена необходимость подвергать ее химической обработке перед дальнейшей переработкой в волокна, пленки и другие материалы. Перевести целлюлозу в вязкотекучее состояние путем нагревания невозможно, так как еще до этого перехода начинается процесс ее химического разложения. Переработка целлюлозы так называемым вискозным методом основана на последовательных полимераналогичных реакциях:



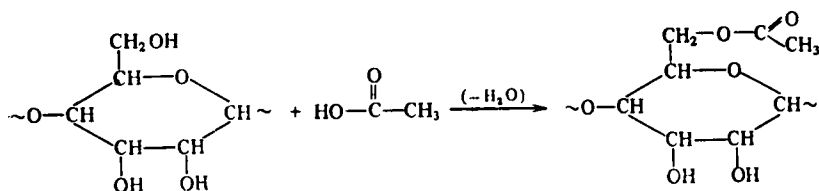
Эта реакция не охватывает все мономерные звенья макромолекул целлюлозы (приблизительно одна из шести гидроксильных групп образует ксантогенат натрия) как вследствие гетерогенности реакции, так и разной реакционной способности первичного и вторичного гидроксильных. Однако уже такая степень превращения нарушает регулярность строения целлюлозы, разрушает плотную упаковку ее макромолекул и позволяет перевести их в раствор. Последующий гидролиз ксантогенатов серной кислотой приводит к регенерации целлюлозы из-за неустойчивости и разложения ксантогеновой кислоты:



Выделяющаяся целлюлоза нерастворима в водной среде, что позволяет формировать ее в виде пленки или волокон.

Промышленное применение получили также полимераналогичные превращения целлюлозы путем ацетилирования и нитрования. Ацетат целлюлозы получается взаимодействием ее гидроксильных

групп с уксусной кислотой в присутствии катализаторов (H_2SO_4 , HClO_4):

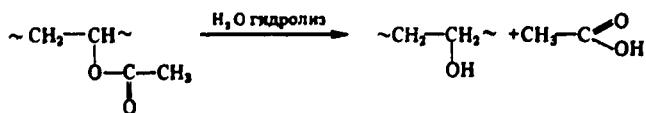


Для смещения равновесия реакции вправо выделяющуюся воду связывают, например, уксусным ангидридом, который затем тоже участвует в реакции ацетилирования. Реакция может пройти до образования триацетата (по всем трем гидроксилам мономерного звена), однако вследствие ее гетерогенности образуется смесь моно-, ди- и триацетата целлюлозы. Для получения более композиционно однородных продуктов проводят гидролиз триацетата, используя различную реакционную способность первичных и вторичных гидроксильных групп. При гидролизе сложноэфирная группа первичного гидроксила более реакционноспособна, что ведет к получению диацетата целлюлозы.

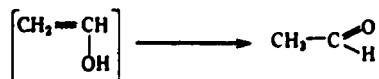
В ряде случаев замедление скорости указанных и других реакций целлюлозы связано с диффузионными факторами [4, 15]. Так, приведенная выше реакция ацетилирования целлюлозы зависит от влажности целлюлозы, так как вода, не участвуя в самой реакции, обеспечивает большую доступность гидроксильных групп к атаке уксусной кислотой вследствие эффекта набухания и разрыхления надмолекулярных структур.

Различные эффекты, влияющие на скорость и степень превращения функциональных групп в полимерах, могут тесно переплетаться друг с другом. Так, надмолекулярные эффекты могут быть связаны с конфигурационными, так как степень кристалличности определяется конфигурацией макромолекул (*изо*- или *синдиотактическая*, *цис*- или *транс*-формы). Поэтому часто можно наблюдать суммарное, совокупное проявление нескольких эффектов в конкретных химических реакциях. Подобным образом полимераналогичные превращения могут приводить к образованию новых продуктов, которые затем участвуют во внутри- или межмакромолекулярных превращениях полимеров. Приведем в этой связи несколько характерных примеров.

Иногда полимераналогичные превращения являются единственным методом получения желаемого полимера. Например, поливиниловый спирт получают гидролизом поливинилацетата:

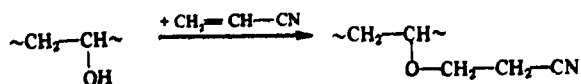


Как известно, виниловый спирт не существует в свободном виде, а сразу превращается в уксусный альдегид

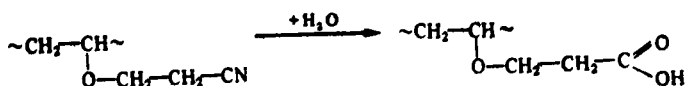


поэтому полимеризацией мономера поливинилового спирта получить нельзя.

Другой пример полимераналогичной реакции — получение цианэтиловых эфиров поливинилового спирта с целью повышения его стойкости к воде:

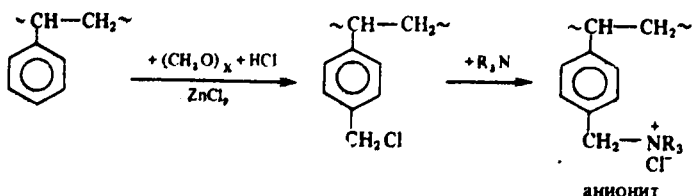


Эти эфиры при гидролизе дают полимерные кислоты:

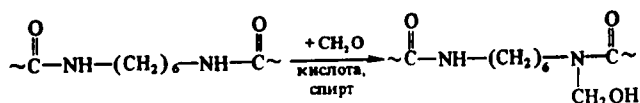


Таким образом серией полимераналогичных превращений из одного полимера можно получить ряд ценных продуктов.

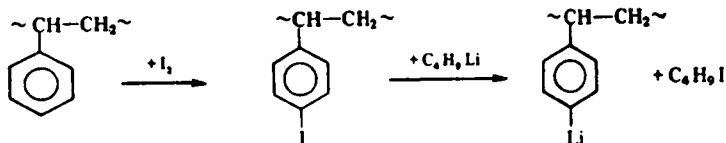
Реакция хлорметилирования полистирола или сополимера стирола и дивинилбензола используется для получения анионитов:



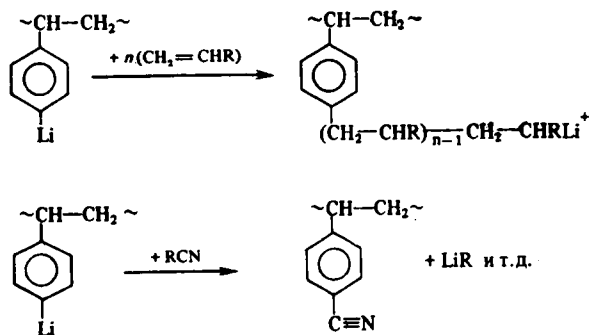
Обработка полиамидов формальдегидом приводит к увеличению их растворимости, облегчению перерабатываемости:



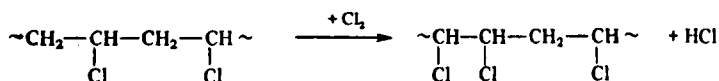
Можно увеличить также реакционную способность промышленных полимеров, не имеющих функциональных групп, путем введения в их структуру атомов металлов (так называемое металлизирование полимеров):



Наличие связи C—Li в полистироле позволяет проводить затем прививку на него другого мономера (образование привитого сополимера) или вводить химически активные функциональные группы:

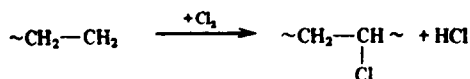


Весьма распространены реакции хлорирования различных промышленных углеводородных полимеров. Так, частичное хлорирование поливинилхлорида улучшает его растворимость вследствие нарушения регулярности структуры, что используется для получения волокна «хлорин»:



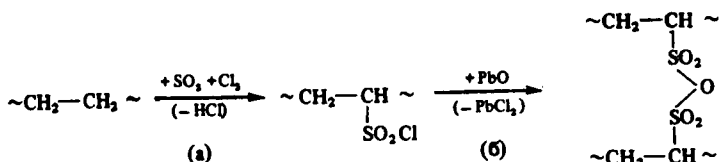
Хлорирование полиэтилена также позволяет нарушить регулярность строения его цепной молекулы путем частичного разрушения кристаллических структур полиэтилена, что придает ему высоко-

эластические свойства при сохранении химической стойкости, характерной для полиэтилена:



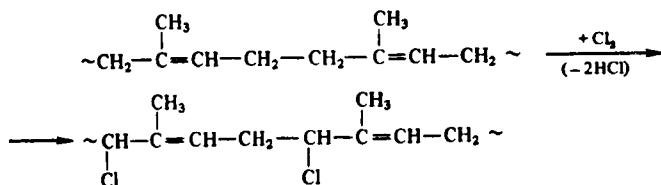
Реакция идет по типу галогенирования насыщенных углеводов.

Сульфохлорирование полиэтилена позволяет получать из него эластичный продукт со свойствами каучука, который можно затем обрабатывать оксидами металлов для повышения прочности и теплостойкости:

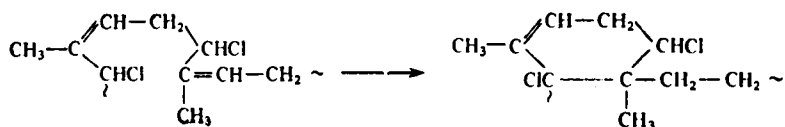


Полимераналогичное превращение (а) далее позволяет провести межмолекулярную реакцию (б) сшивания для улучшения свойств полимера.

Хлорирование ненасыщенных эластомеров (например, натурального каучука) позволяет повысить их химическую стойкость и адгезию к металлическим поверхностям. Взаимодействие полиизопрена с хлором сопровождается образованием циклов в макромолекулах:

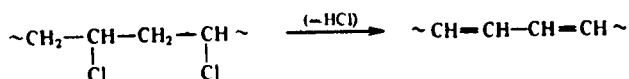


После связывания 34—35% хлора начинается образование циклов:



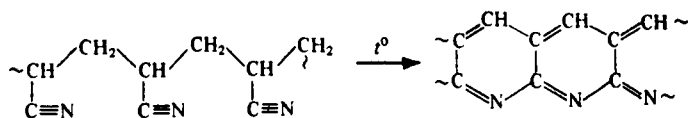
Далее происходит присоединение хлора в цикле и в цепи с образованием конечного хлорида каучука, содержащего 7 атомов хлора на два мономерных звена полиизопрена. Здесь полимераналогичное превращение сопровождается внутримолекулярной реакцией циклизации.

При отщеплении хлористого водорода от поливинилхлорида получают поливинилены — полимеры с системами сопряженных связей, обладающие полупроводниковыми и магнитными свойствами



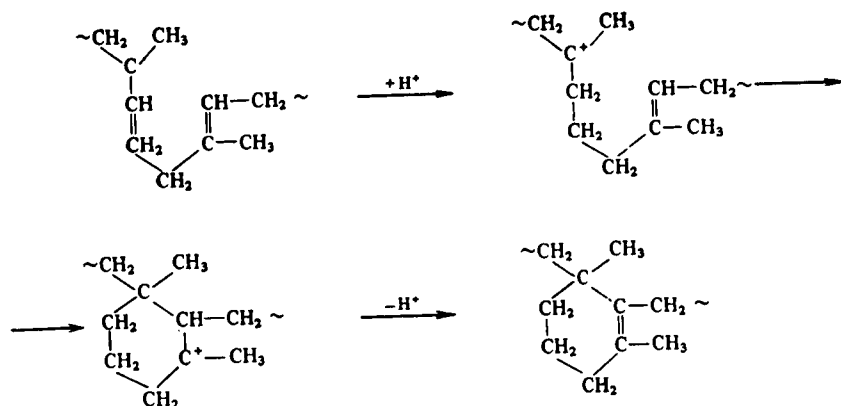
и способные окрашиваться при тепловой обработке, что можно использовать для получения фотоснимков на полимерных пленках, покрытиях и пр. Выделение HCl происходит за счет взаимодействия внутри одной макромолекулы, и поэтому эта реакция тоже относится к типу внутримолекулярных химических превращений полимеров.

Внутримолекулярные превращения, как мы видели, могут сопровождаться образованием циклов, что приводит к изменению структуры, а часто и длины макромолекул. Так, термостойкий полимер с полупроводниковыми свойствами образуется при нагревании полиакрилонитрила при 200°C:



Полученный циклический полимер с сопряженными связями применяют для производства волокон и пленок, устойчивых до 800°C. Поскольку этот полимер окрашен в черный цвет, его называют «черным орлоном».

При нагревании диеновых эластомеров в присутствии кислот или хлоридов металлов переменной валентности протекает внутримолекулярная циклизация с образованием шестичленных колец. При этом эластичный полимер теряет свое основное качество и становится твердым и хрупким:



Как видно, атака участка цепи полиизопрена протоном приводит к образованию вначале карбониевого иона в линейной цепи, а затем в цикле благодаря реакции карбокатиона с соседней двойной связью внутри цепи. Затем двойная связь в цикле восстанавливается, а протон регенерируется и участвует в дальнейших реакциях циклизации. Получающийся циклокаучук используют для приготовления быстротекучих типографских красок и покрытий. Реакция циклизации сопровождается деструкцией макромолекул.

Такое переплетение влияния различных эффектов и факторов на протекание большинства, в том числе простейших по химизму, реакций в полимерах приводит к затруднению их количественного описания. Углубленное количественное описание проведено к настоящему времени на примерах реакций термической деструкции, окисления полимеров, ряда полимераналогичных реакций с учетом эффекта соседних звеньев и формирующейся композиционной неоднородности продуктов (гидролиз, хлорирование и др.), многих межмакромолекулярных реакций и формирования сетчатых структур в полимерах. Чисто химические аспекты изучены значительно больше в реакциях типа полимер — низкомолекулярное вещество по сравнению с реакциями полимер — полимер. При этом следует иметь в виду, что получаемые при количественном описании химических реакций полимеров константы их скоростей часто зависят от условий проведения реакций (тип растворителя, температура и др.), так как эти условия влияют на конформационные, надмолекулярные и другие эффекты, которые, как было показано, в свою очередь определяют возможность и степень протекания той или иной реакции. Наиболее сложными для количественного описания являются твердое и вязкотекучее состояния полимеров, концентрированные растворы, т. е. состояния, где проявляется межмолекулярное взаимодействие, переходы от полимераналогичных к внутримолекулярным и межмакромолекулярным взаимодействиям, что приводит к получению различных по физическому

и фазовому состоянию продуктов, а следовательно, существенно влияет и на свойства конечных продуктов в целом. По этим причинам рассмотрение химических реакций в полимерах необходимо всегда сопоставлять с их физическим состоянием и его изменением в ходе реакции и по ее завершении.

Таким образом, химические реакции полимеров имеют много общего с подобными реакциями их низкомолекулярных аналогов. Однако специфика полимеров вносит и существенные отличия. Для полимеров характерно неполное превращение реагирующих функциональных групп. Физическое, фазовое состояние полимеров может заметно влиять на это отличие — доступ реагента может быть облегчен или затруднен к местам расположения функциональных групп в макромолекулах. Поэтому характерным признаком продуктов химических превращений полимеров является их композиционная неоднородность. Классификация химических реакций полимеров учитывает изменения как химической, так и физической структуры макромолекул. Примеры полимераналогичных, внутримолекулярных и межмакромолекулярных реакций хорошо подтверждают этот тезис. Химические реакции определяют пути стабилизации и модификации свойств полимеров.

ГЛАВА 15

Термодеструкция и термостабильность полимеров

Среди физических факторов, способных инициировать химические реакции в полимерах, тепловое воздействие занимает важное место, так как является причиной одной из важнейших характеристик полимеров — их термостабильности. Последняя определяет верхнюю температурную границу пределов эксплуатации изделий из полимеров. Кроме того, распад молекулярной структуры полимеров при тепловых воздействиях на них является одной из причин старения полимеров, которая приводит к снижению механических свойств и невозможности эксплуатировать дальше то или иное полимерное изделие в конкретных условиях его работы. Не менее важным обстоятельством является и выделение различных низкомолекулярных продуктов при термическом распаде полимеров, многие из которых являются токсичными. Это тоже приводит к снижению сроков службы полимерных изделий.

15.1. Основные реакции, протекающие при термическом воздействии на полимеры

При действии высоких температур большинство полимеров подвергается деструкции, т. е. распаду макромолекул на более мелкие молекулы вплоть до мономеров. Тепловым воздействиям

подвергаются, например, изделия из полимеров, используемые для работы при высокой температуре в различных аппаратах, где нет доступа кислорода. В зависимости от химического строения молекул в полимерах могут происходить разные изменения. Так, одни полимеры полностью деполимеризуются, т. е. разлагаются до мономера; в других при длительном нагревании происходит случайный разрыв связей и образование устойчивых молекул пониженной молекулярной массы, а иногда отщепление низкомолекулярных продуктов за счет реакций боковых групп без существенного изменения исходной молекулярной массы. Такие воздействия приводят также к беспорядочному сшиванию макромолекул и образованию разветвленных и сшитых структур.

Скорости радикальной полимеризации и деполимеризации возрастают с температурой. При некоторой температуре скорости полимеризации и деполимеризации могут стать равными. Это можно установить, например, из измерения вязкости растворов полистирола при полимеризации стирола и тепловой обработке полистирола при этой температуре. В какой-то момент времени значения вязкостей выравниваются, что свидетельствует об одинаковой молекулярной массе продуктов полимеризации и деструкции (рис. 15.1).

Интересная закономерность связывает характер продуктов деструкции с теплотой полимеризации данных соединений: при термической деструкции полимеров, содержащих четвертичные атомы углерода в цепи и имеющих низкое значение теплот полимеризации, образуется в основном мономер; если же полимер содержит в цепях вторичные и третичные атомы углерода и имеет высокое значение теплот полимеризации, то при термической деструкции мономер почти не образуется, а процесс заканчивается образованием устойчивых макромолекул пониженной молекулярной массы (табл. 15.1).

Чем выше теплота полимеризации, тем меньше склонность полимера к термическому распаду по механизму деполимеризации (т. е. с образованием мономера). При значении теплоты полимеризации ниже 60 кДж/моль полимер распадается в основном до мономера.

Кинетическое рассмотрение цепного радикального процесса термической деструкции полимера включает стадии инициирования, роста реакционной цепи, передачи цепи, обрыва ее. Реакция передачи цепи происходит преимущественно за счет отрыва водорода от полимерной цепи. В связи с этим полимеры, содер-

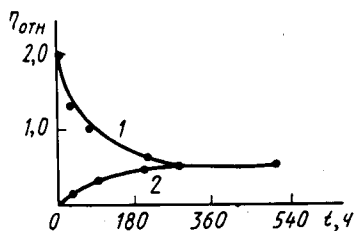


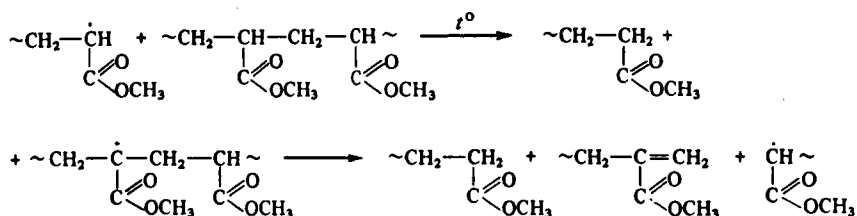
Рис. 15.1. Изменение в процессе нагревания с пероксидом бензоила относительной вязкости растворов в толуоле:

1 — полистирола; 2 — стирола

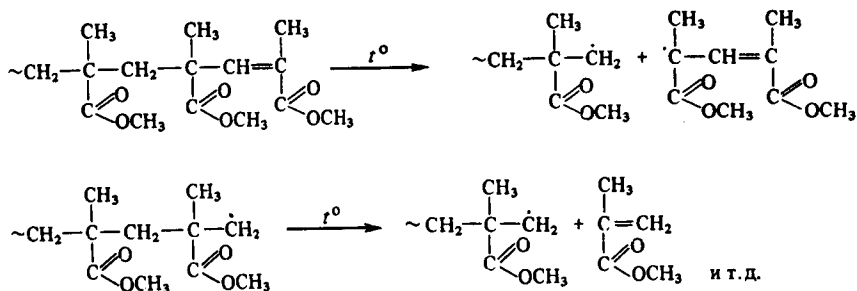
**Т а б л и ц а 15.1. Сравнение теплот полимеризации
и способности к термодеструкции до мономера
для различных полимеров**

Полимер	Формула моно- мерного звена	Теплота полимери- зации, кДж/моль	Выход моно- мера при тер- мической де- струкции
Полиметилметакрилат	$\sim \text{CH}_2 - \underset{\substack{\text{C} \\ \parallel \\ \text{C}=\text{O} \\ \text{OCH}_3}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \sim$	54,3	До 100%
Поли-α-метилстирол	$\sim \text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \sim$	39,7	То же
Полистирол	$\sim \text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \sim$	71,0	Более 40%
Полиэтилен	$\sim \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \sim$	91,9	Нет
Полиметилакрилат	$\sim \text{CH}_2 - \underset{\substack{\text{C} \\ \parallel \\ \text{C}=\text{O} \\ \text{OCH}_3}}{\text{CH}} \sim$	83,6	»
Полипропилен	$\sim \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \sim$	71,1	Почти нет
Полиизобутилен	$\sim \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \sim$	66,9	До 20%
Полиакрилонитрил	$\sim \text{CH}_2 - \underset{\text{CN}}{\text{CH}} \sim$	71,1	Не более 1%

жащие атом водорода у третичного атома углерода или α -метиленовые группы у двойных связей, весьма склонны к развитию радикальных реакций передачи цепи и почти не дают мономеров при термическом распаде. Так распадается, например, полиметилакрилат, не содержащий двойных связей на концах макромолекул:



Частным случаем цепной деструкции является цепная деполимеризация, протекающая путем последовательного отщепления мономерных звеньев от концов молекулярных цепей и приводящая в итоге к полному переходу полимера в мономер. При этом молекулярная масса полимера последовательно уменьшается. Так протекает, например, термическая деструкция полиметилметакрилата, содержащего на концах цепей двойные связи (такой продукт образуется в результате свободнорадикальной полимеризации метилметакрилата при обрыве цепи путем диспропорционирования):

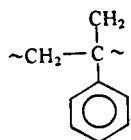


Таким образом, реакционная способность радикала, образующегося при разрыве макромолекулы в процессе термической деструкции, и легкость отрыва атома водорода определяют дальнейшее направление деструкции. В случае полистирола образующийся

при отрыве атома водорода радикал $\sim\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\sim$ стабилизируется за



счет эффекта сопряжения и поэтому выход мономера при термической деструкции достаточно высок. В случае α -метилстирола



образуется почти целиком мономер ввиду высокой

активности радикала и отсутствия возможности передачи цепи из-за наличия метильной группы у четвертичного атома углерода. Невозможность передачи цепи объясняется также высоким выходом мономера при термическом распаде политетрафторэтилена, так как связь $\text{C}-\text{F}$ очень прочна. Для замедления реакции деполимеризации применяют метод сополимеризации с мономером, склонным к реакции передачи цепи при термодеструкции. Например, сополимер метилметакрилата с 2% акрилонитрила значительно менее склонен к развитию реакции деполимеризации при тепловом воздействии. Отрыв водорода от

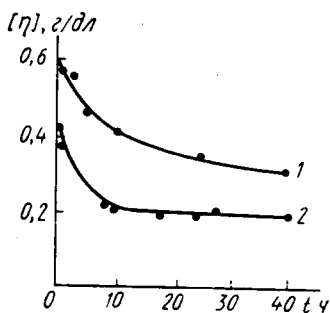


Рис. 15.2. Падение характеристической вязкости полиэтилена в тетралине при 75°C в зависимости от времени пиролиза полиэтилена при 315°C (1) и 360°C (2)

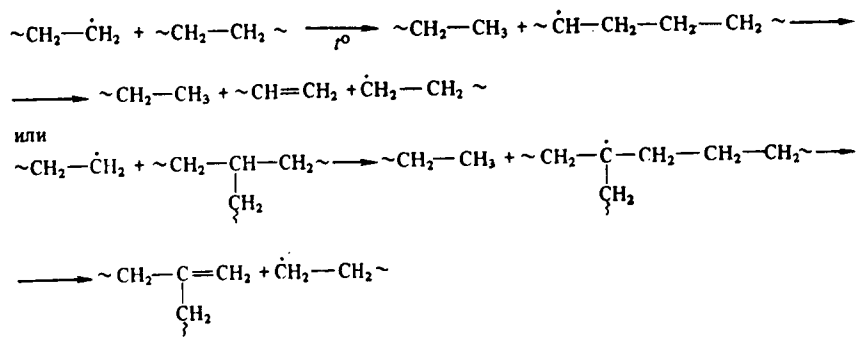
от звена акрилонитрила $\sim\text{CH}_2-\underset{\text{CN}}{\text{CH}}\sim$

приводит к образованию достаточно ста-

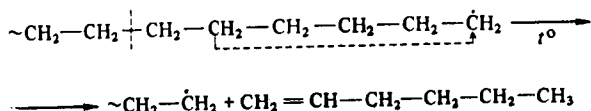
бильного радикала $\sim\text{CH}_2-\underset{\text{CN}}{\dot{\text{C}}}\sim$, что и замедляет деполимеризацию

полиметилметакрилата.

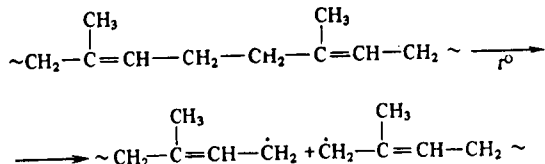
При термическом воздействии на полиэтилен происходит резкое уменьшение его молекулярной массы, связанное с распадом молекулярных цепей (рис. 15.2). Наличие в полиэтилене разветвлений увеличивает скорость термического распада. Как видно из рис. 15.2, скорость распада уменьшается при увеличении времени нагревания полиэтилена. Это объясняется тем, что вначале распадаются связи и у мест разветвления макромолекул, и по мере уменьшения их молекулярной массы стабильность осколков молекул возрастает. После начального распада макромолекулы полиэтилена на два радикала реакция деструкции может идти по следующим направлениям:



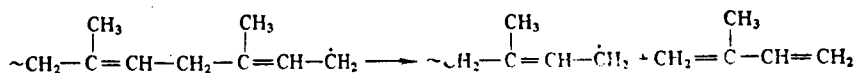
В линейном полиэтилене возможен разрыв цепи за счет внутри-молекулярной реакции передачи цепи:



При термодеструкции полиизопрена также имеет место передача цепи, которая сопровождается циклизацией продуктов распада. Вначале распад идет по ослабленной диаллильной связи:

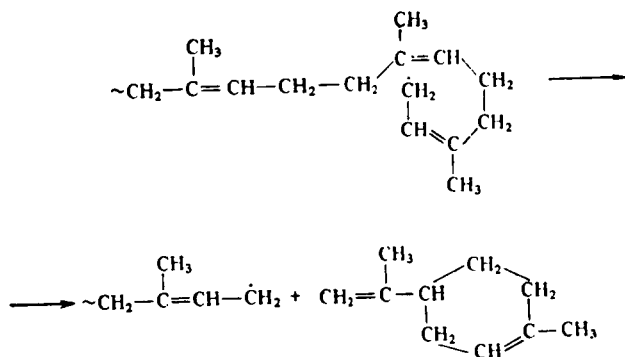


Образующиеся свободные радикалы стабилизированы в результате сопряжения электронного облака неспаренного электрона с электронным облаком двойной связи в α -положении. Превращение макромолекулы в макрорадикал может привести к разрыву соседней углерод-углеродной связи, причем образуется новый свободный радикал и выделяется молекула мономера (изопрена):



Свободный радикал на конце остатка макромолекулы вызовет новый акт распада с выделением мономера, что может привести к полной деполимеризации полимера.

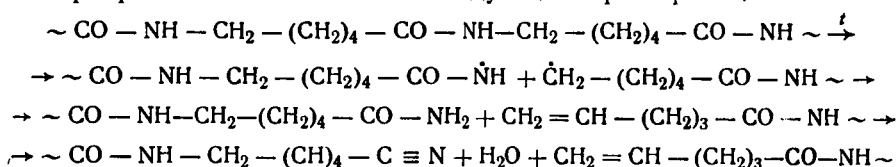
Вследствие гибкости цепи полиизопрена концевой свободный радикал может прореагировать с соседней двойной связью. Это приведет к отрыву участка макромолекулы из двух элементарных звеньев в виде димера изопрена-дипентена:



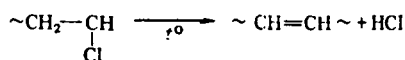
Циклический дипентен является одним из основных продуктов распада полиизопрена. Полиизопрен в атмосфере инертного газа начинает разлагаться при температуре около 200°C.

Проявлением влияния надмолекулярных эффектов можно объяснить более высокую температуру начала термического распада закристаллизованного полимера по сравнению с аморфным. Здесь проявляется «эффект клетки» — затруднение выхода продуктов распада из зоны реакции в кристаллическом полимере и возможность их рекомбинации в исходные продукты.

При термической деструкции полиамидов происходит первичный разрыв по связи N—C с последующей серией реакций:

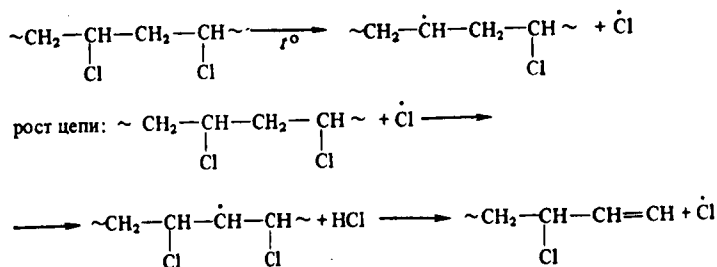


Термический распад некоторых полимеров с функциональными группами в виде боковых подвесков приводит к выделению низкомолекулярных веществ, образованию двойных связей в цепи без распада цепи при чисто термическом воздействии. Так идет, например, распад поливинилхлорида (ПВХ):



Реакция имеет радикальный характер;

иницирование:

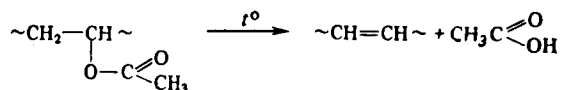


обрыв цепи: $\text{Cl}\cdot + \text{Cl}\cdot \rightarrow \text{Cl}_2$

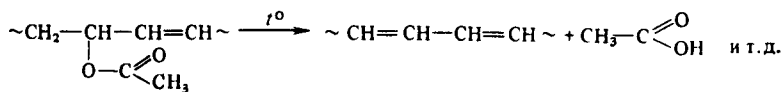
Одновременно может происходить и сшивание макромолекул поливинилхлорида.

Поскольку скорость термодеструкции поливинилхлорида обратно пропорциональна его молекулярной массе, инициирование вероятнее всего происходит у концов цепей. Возможно, что стабилизация поливинилхлорида бариевыми и кадмиевыми солями карбоновых кислот заключается в обмене его подвижных атомов хлора на карбоксильные группы стабилизаторов.

При нагревании поливинилацетата выделяется уксусная кислота:



При этом полимер окрашивается. Иницирование реакции заключается в отщеплении молекулы уксусной кислоты от полимерной цепи, а образующаяся двойная связь облегчает отщепление уксусной кислоты от соседнего звена (эффект «соседа») и развивается цепь деструкции:



Повышение температуры увеличивает скорость отщепления уксусной кислоты (рис. 15.3). Процесс протекает как автокаталитическая цепная реакция.

Уже из рассмотрения деструкции полимеров только при термическом воздействии ясно, что при этом наблюдается большое разнообразие типов реакций и получающихся продуктов в зависимости от химического строения полимеров.

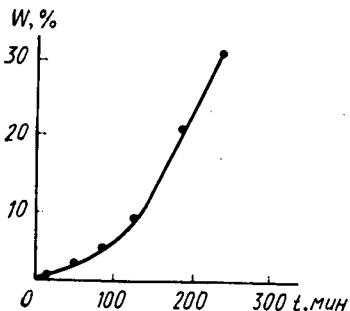


Рис. 15.3. Кинетика выделения уксусной кислоты (W , %) при термодеструкции поливинилацетата при 235°C

Оценка устойчивости полимеров к термическому воздействию, или их термостабильности, проводится обычно по потере массы при нагревании полимера и по составу летучих продуктов. Скорость термодеструкции характеризуется массой полимера (в массовых долях в процентах от исходного), разлагающегося за 1 мин при 350°C , а также температурой полураспада (температура, при которой происходит потеря 50% исходной массы полимера за 40 мин). Термостабильность, как правило, более высока для полимеров с шестичленными или конденсированными циклами в основной цепи, а также при наличии в цепи системы сопряженных кратных связей.

15.2. Характеристика реакций, приводящих к снижению механических свойств полимеров (процессы «старения» полимеров)

К реакциям, ухудшающим свойства полимеров, относятся прежде всего реакции, связанные с распадом молекулярных цепей, приводящие к образованию продуктов со значительно пониженной молекулярной массой или низкомолекулярных веществ. Эти реакции деструкции протекают в полимерах под воздействием теплоты, света, излучения высоких энергий, кислорода, озона, механических напряжений и др.

Если деструкция протекает до образования мономера или ди-, три-, тетра- и т. д. меров, то она может быть использована в исследовательских целях — для определения химического состава и строения полимера. Деструкция под действием механических напряжений в присутствии кислорода воздуха используется для проведения пластикации полимеров с целью облегчения их переработки за счет снижения молекулярной массы. Она используется также для получения блок- и привитых сополимеров при механической обработке смеси двух полимеров или полимера в присутствии мономера.

В большинстве случаев, однако, деструкция полимеров является процессом нежелательным, так как ухудшает физико-механические и другие свойства полимеров. В противоположность реакции сшивания, которые приводят к образованию пространственно-сшитых структур в полимерах, отличающихся от линейных макромолекул значительно более высокими механическими свойствами, повышенной термостойкостью, реакции деструкции вместе с образованием молекул полимера меньшей молекулярной массы имеют следствием резкое снижение механических свойств, появление текучести при низких температурах.

В процессе хранения и эксплуатации изделий из полимеров под действием света, теплоты, радиоактивных излучений, кислорода, различных химических веществ может происходить излишне глубокое сшивание макромолекул, которое также является причиной ухудшения свойств полимера: появляется хрупкость, жесткость, резко снижается способность к кристаллизации. В итоге наблюдается потеря работоспособности изделий из полимеров. Поэтому проблема защиты полимеров от вредных воздействий различных структурирующих и деструктирующих факторов имеет самое актуальное значение. Нежелательное изменение структуры полимеров увеличивается при приложении к ним неразрушающих механических напряжений, приводящих к развитию деформаций. Особенно этот эффект заметен при приложении многократно повторяющихся механических напряжений. При этом протекает деструкция и сшивание цепей, образуются разветвленные структуры, обрывки беспорядочно сшитых макромолекул, что изменяет в целом исходную молекулярную структуру полимера. Все эти нежелательные изменения приводят к старению полимеров.

Под старением полимеров понимается комплекс химических и физических изменений, приводящих к ухудшению механических свойств и снижению работоспособности изделий из полимеров. В более широком смысле старением может быть названо всякое изменение молекулярной, надмолекулярной или фазовой структуры полимеров и полимерных материалов, приводящее к изменению физико-механических свойств в процессе хранения или эксплуатации изделий из полимеров.

Например, пленка или покрытие из полимера, кристаллизующиеся при хранении и увеличивающие свою твердость и хрупкость, стареют. При этом преобладают процессы структурирования.

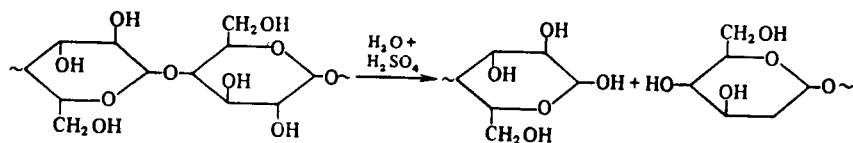
В реальных условиях работы изделий из полимеров различные факторы действуют комбинированно и сильно усложняют изучение старения, а следовательно; и разработку методов защиты полимеров от этих вредных воздействий. Зависимость изменения физико-механических свойств от протекающих химических реакций прослеживается не всегда однозначно и находится сейчас на стадии обобщения данных и их количественного описания.

Процессы деструкции можно классифицировать не только по видам вызывающих их энергетических воздействий, но и по ха-

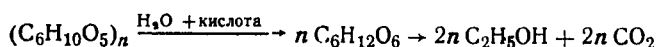
рактору протекания химических реакций в полимерах под действием этих факторов.

В этом смысле полезно вспомнить классификацию процессов синтеза полимеров на цепные и ступенчатые реакции. Если рассматривать деструкцию как процесс, обратный полимеризации, то можно также предложить разделение реакций деструкции на две группы. К первой следует отнести такие реакции распада макромолекул, которые приводят к единичным актам разрыва макромолекул в результате концентрации энергии разрушающего воздействия на какой-либо одной связи. Разрыв связей протекает по случайному закону, и каждая связь в макромолекулах рвется независимо от другой связи; образующиеся осколки макромолекул существуют как устойчивые молекулы, т. е. процесс идет ступенчато. Такая деструкция может дойти до образования мономеров.

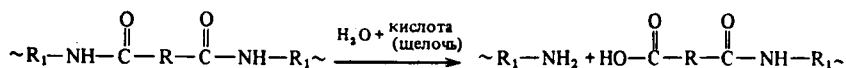
Чаще всего беспорядочная деструкция наблюдается при действии химических агентов на гетероцепные полимеры, содержащие в цепях функциональные группы, способные подвергаться гидролизу, ацидолизу, аминоллизу и другим химическим превращениям. Глубина деструкции зависит от количества низкомолекулярного реагента и времени его воздействия. Такая деструкция может быть остановлена на любой стадии путем снижения температуры, удаления реагента или, наоборот, доведена до предела — до образования устойчивых молекул мономеров. Распад молекул целлюлозы под каталитическим действием кислот протекает по случайному закону:



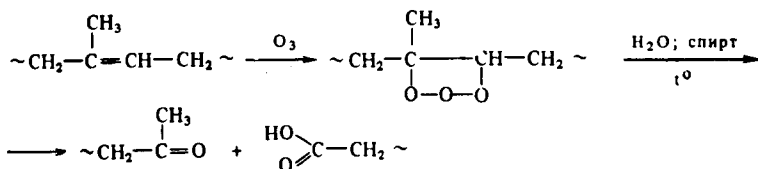
Реакция может пройти до образования мономеров (глюкоза) и далее:



Аналогичным образом идет деструкция белков и полиамидов под действием кислот и щелочей:



Деструкция ненасыщенных полимеров под действием озона также протекает по случайному закону в результате атаки озоном двойной связи и последующего распада озонидов:



По продуктам разложения озонидов можно судить о строении соответствующего ненасыщенного полимера (например, натурального каучука).

Ко второй группе реакций деструкции относятся цепные реакции деструкции, т. е. такие, при которых на один акт разрыва полимерной молекулы под действием какого-либо деструктирующего фактора приходится несколько актов распада цепей в других местах цепи. Как и цепная полимеризация, цепная деструкция может протекать по радикальному или ионному механизму. Инициирование цепной деструкции происходит под влиянием факторов, вызывающих образование радикалов или ионов в цепях полимера (т. е. аналогично цепной полимеризации): под действием теплоты, света, излучений высоких энергий, а также химических веществ, распадающихся на свободные радикалы (пероксиды) или ионы. Цепная деполимеризация как частный случай цепной деструкции рассмотрена выше на примере деполимеризации полиметилметакрилата, содержащего двойные связи на концах макромолекул. Цепная деструкция протекает также при действии кислорода на полимеры (окислительная деструкция).

Термическая деструкция полимеров используется в аналитических целях для изучения строения полимерных макромолекул как химического, так и пространственного, а также для оценки чередования последовательностей мономерных звеньев в макромолекулах. Для этого используются хроматографические, спектральные методы анализа (например, газовая хроматография, ИК- и УФ-спектроскопия, масс-спектрометрия и др.).

Итак, термостабильность полимеров является одной из важнейших характеристик их эксплуатационной пригодности. Распад полимеров под тепловым воздействием приводит к резкому падению их физико-механических свойств, выделению низкомолекулярных продуктов, зачастую токсичных и пожароопасных. Знание механизма термического разрушения полимеров позволяет выбрать пути их стабилизации, а значит, и продления срока жизни изделий из полимеров. Преобладающим процессом является термическая деструкция полимеров, протекающая в зависимости от химической природы полимеров по механизму случайного разрыва макромолекул или деполимеризации. Повышение термостабильности полимеров связано с методами торможения этих реакций или синтеза более термостойких полимерных структур.

ГЛАВА 16

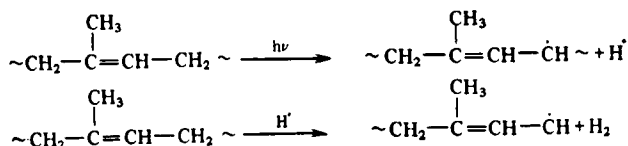
Химические реакции в полимерах при действии света и ионизирующих излучений

Световое и проникающее излучения являются важными видами физических воздействий на полимеры, способных вызвать химические реакции в них. Это приводит к глубоким изменениям химического строения, а следовательно, физических и механических свойств полимеров. Одним из главных направлений химических превращений является образование свободных радикалов при разрыве связей $C-C$ в главных цепях полимеров или отрыве водорода от углеродных атомов. Дальше развивается серия химических превращений, приводящих к деструкции, сшиванию, отщеплению боковых групп и другим химическим изменениям макромолекул полимеров. :

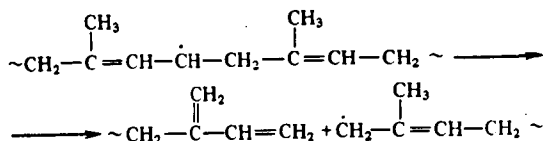
16.1. Действие света на полимеры

Химические реакции в полимерах могут быть вызваны действием света. При малой длине волны светового излучения кванты света могут вызвать отрыв боковых активных атомов или групп от макромолекул или разрыв макромолекул. В результате инициируются цепные реакции деструкции или присоединения мономеров к макрорадикалам полимерных молекул. Обычно такие изменения вызываются излучением света с длинами волн 230—410 нм. При повышении температуры резко ускоряется процесс деструкции, который в этом случае называется *фотолизом*. Облучение растворов каучука ультрафиолетовым светом в инертной среде приводит к снижению их вязкости, что объясняется образованием более коротких молекул в результате деструкции. В результате облучения светом может происходить сшивание макромолекул. Так, полиизопрен при действии солнечного света размягчается и становится липким. При облучении его кварцевой лампой в вакууме при комнатной температуре выделяются летучие продукты распада, среди которых до 80% приходится на молекулярный водород. При облучении ультрафиолетовым светом толуольных растворов полиизопрена наблюдается уменьшение их вязкости, связанное со снижением молекулярной массы полиизопрена (натуральный каучук). В концентрированных растворах после снижения молекулярной массы отмечен ее рост, что связано с формированием нерастворимой фракции (гель) при соединении макромолекул полиизопрена в сетчатую структуру.

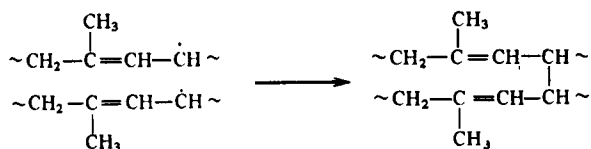
Эти данные свидетельствуют, что главным химическим процессом при действии ультрафиолетового света на полиизопрен является отрыв водорода с образованием свободных радикалов:



Отщепление водорода происходит от α -метиленовых групп полиизопреновой цепи, где за счет сопряжения с двойной связью энергия связи C—H уменьшена приблизительно на 42 кДж/моль. Образующийся свободный радикал аллильного типа может изомеризоваться, вызывая деструкцию макромолекулы полиизопрена:



Он может также взаимодействовать с другим аналогичным макро-радикалом, что приведет к сшиванию макромолекул с образованием вначале разветвленных, а затем сетчатых структур, т. е. с увеличением молекулярной массы и образованием геля:



В результате реакции разрыва макромолекулярных цепей образующиеся концевые свободные радикалы стабилизируются, отрывая водород от макромолекул полиизопрена или присоединяя радикал водорода, выделяющийся при облучении светом. И в том, и в другом случае происходит стабилизация обрывков макромолекул и снижение их молекулярной массы. Этот процесс больше выражен в разбавленных растворах полимера, что и проявляется в монотонном снижении их вязкости вследствие уменьшения молекулярной массы. В концентрированных растворах и в массе полиизопрена преобладают реакции соединения макромолекул друг с другом (сшивание). Вследствие одновременно протекающих процессов деструкции и сшивания изменяется не только средняя молекулярная масса полимера, но и расширяется его молекулярно-массовое распределение.

Особенно чувствительны к действию светового излучения тонкие пленки из полимеров. Так, пленки из полиэтилена, из поли-

метилметакрилата, целлюлозы значительно быстрее разрушаются при действии света. Увеличение интенсивности светового потока ускоряет реакции фотодеструкции, что наблюдается, например, при эксплуатации полимеров в южных районах, в горах, где увеличена интенсивность световых потоков и ультрафиолетовых лучей.

Под действием ультрафиолетового облучения меняется окраска целлюлозы и ее эфиров, уменьшается их прочность и вязкость растворов (разрыв макромолекул), улучшаются свойства целлюлозы как восстановителя (образование альдегидных групп за счет ускорения гидролиза глюкозидных связей), выделяются летучие продукты (CO и CO_2). В присутствии атмосферного кислорода развиваются окислительные реакции. При облучении целлюлозы в инертной среде (например, в атмосфере азота) вязкость растворов либо остается неизменной, либо падает незначительно, тогда как на воздухе и в кислороде она падает резко (рис. 16.1).

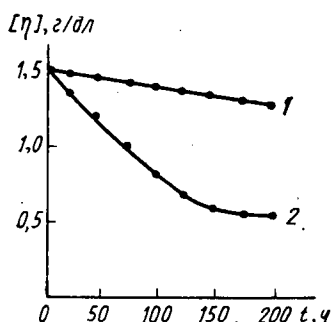


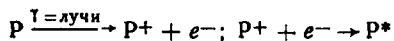
Рис. 16.1. Влияние облучения пленок ацетилцеллюлозы ультрафиолетовым светом на характеристическую вязкость ее ацетоновых растворов в атмосфере азота (1) и воздуха (2)

16.2. Действие ионизирующих излучений на полимеры

Глубокие химические изменения происходят в полимерах при действии радиационных излучений независимо от вида энергий (рентгеновские, γ -лучи, быстрые и медленные нейтроны, быстрые электроны, α -частицы, протоны, другие продукты ядерных реакций). Энергия этих излучений порядка 9—10 эВ и более, тогда как энергия химических связей в полимерах порядка 2,5—4 эВ. Поэтому такие излучения способны вызвать разрыв связей в цепи, но он не всегда имеет место вследствие перераспределения и рассеяния (диссипации) энергии. При облучении, например, полиэтилена лишь 5% поглощенной энергии идет на развитие химических реакций, а 95% рассеивается в виде теплоты.

Под действием излучений высоких энергий происходят деструкция, сшивание полимеров, увеличение ненасыщенности молекулярных цепей, разрушение кристаллических структур.

Под действием излучений молекулы полимера ионизируются и возбуждаются:

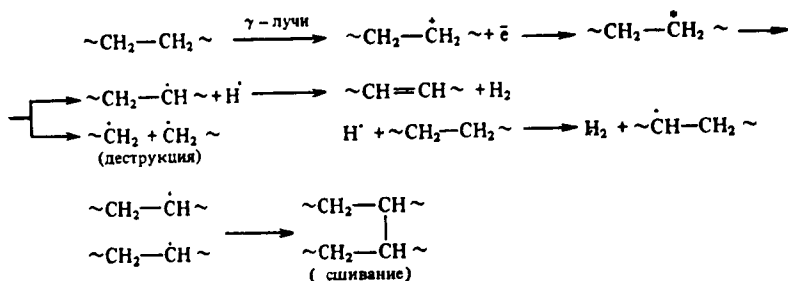


(здесь P — молекула полимера; P^+ — ионизованная молекула; P^* — возбужденная; e^- — электрон).

Возбужденная молекула может распасться на два радикала, что и будет актом деструкции $P^* \rightarrow R_1 + R_2$. Выделяющийся при радиолизе вторичный электрон с относительно низкой скоростью может не только рекомбинировать с образовавшимся ионом полимера (реакция в «клетке»), но и реагировать с другими молекулами (выход из «клетки»), образуя новые ионы. Эти изменения происходят очень быстро (10^{-12} с). Время жизни полимерных ионов или радикалов зависит от подвижности макромолекул и при низких температурах может быть порядка недель и месяцев.

Ряд полимеров эксплуатируется в атомной промышленности, в космосе, где действуют интенсивные потоки различных радиоактивных излучений. Поведение изделий из полимеров в этих условиях определяет и сроки их эксплуатации.

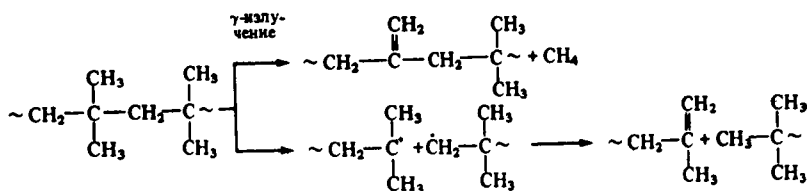
Рассмотрим реакции радиолиза полиэтилена:



При облучении линейного полиэтилена выделяются летучие вещества, среди которых 99% составляет молекулярный водород. Возникновение разветвленности в полиэтилене сопровождается образованием значительного количества бутана.

Реакции деструкции и сшивания протекают одновременно, однако в зависимости от химического строения полимеров одна из них может резко преобладать. Деструкции подвергаются главным образом полимеры α , α -замещенных этиленовых углеводородов (полиметилметакрилат, полиизобутилен, поли- α -метилстирол), целлюлоза, галогенсодержащие полимеры (поливинилхлорид, поливинилиденхлорид, политетрафторэтилен). Почти у всех этих полимеров невысокие значения теплоты полимеризации, а при их пиролизе образуется большое количество мономера (см. табл. 15.1).

Радиолиз полиизобутилена, например, идет по схеме



Полимеры с высокой теплотой полимеризации, малым выходом мономера при пиролизе, не имеющие четвертичных атомов углерода в цепи, при действии излучений в основном сшиваются (полиэтилен, полистирол, полиизопрен, полибутадиен, полиметилкрилат и др.). Разрывы цепей при облучении происходят по случайному закону, а число разрывов или сшивок пропорционально дозе облучения и не зависит от его интенсивности.

В присутствии кислорода при облучении часто развивается процесс окисления полимера. Стойкость полимеров к облучению увеличивается при наличии в их структуре ароматических колец. Это связано со значительным рассеянием энергии в ароматических структурах. Это явление называется «эффектом губки». Оно используется для защиты полимеров от нежелательного действия излучений при радиационном старении. Вещества, которые препятствуют развитию деструктивных процессов при облучении полимеров, называются *антирадами*. Все они содержат в своей структуре ароматические кольца (например, N-фенил-N'-o-толилэтилендиамин; N-циклогексил-N'-фенил-p-фенилендиамин; N, N'-дифенил-p-фенилендиамин; 1,4-нафтохинон, 2-нафтиламин и др.).

Из волоконобразующих полимеров деструкции под действием ионизирующих излучений подвергается целлюлоза и ее производные. Полиамиды и полиэфиры при облучении в основном сшиваются. Деструкция целлюлозы протекает главным образом за счет разрыва 1,4-ацетальной связи; при этом образуются карбоксильные группы. Влажные целлюлозные волокна, особенно в присутствии кислорода воздуха, разрушаются наиболее быстро. Облученная ацетилцеллюлоза используется для получения привитых сополимеров (например, с акрилонитрилом), так как свободные радикалы сохраняются в ней достаточно долго и после облучения.

Наличие свободных радикалов в полимерах при их радиолизе оценивается методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), причем лучше, если облучение полимера проводить ниже его температуры стеклования. Здесь время жизни свободных радикалов удлиняется вследствие малой подвижности структурных элементов полимера. Например, спектр ЭПР полиизопрена, облученного в стеклообразном состоянии, представляет собой слабо разрешенный синглет с расщеплением (рис. 16.2). Это соответ-

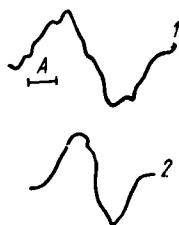
вует структуре, аналогичной указанной выше для свободного радикала полиизопрена, образующегося при его облучении ультрафиолетовым светом: $\sim\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}-$. Спектр ЭПР сополимера

этилена с пропиленом соответствует структуре $\sim\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\sim$

образовавшейся при отрыве водорода от третичного атома углерода пропиленового звена. Образующиеся свободные радикалы вступают в различные вторичные реакции — сшивание макромо-

Рис. 16.2. Спектры ЭПР этиленпропиленового сополимера (1) и полиизопрена (2), облученных при температуре жидкого азота:

на рисунке дан масштаб $A = 4 \cdot 10^3 \text{ А/м (50 Э)}$



лекул (рекомбинация радикалов), деструкция за счет разрыва связей главных цепей полимера, изменение числа и положения двойных связей и др. (см. схемы радиолитического сшивания и деструкции полиэтилена и полиизобутилена). Соотношение реакций сшивания и деструкции зависит от химического строения полимера и оценивается обычно по радиационно-химическому выходу сшивания или деструкции, т. е. по числу химических актов при поглощении 100 эВ энергии излучения. При облучении, например, ряда полимеров в вакууме при 25°C радиационно-химические выходы сшивания (G_c) и деструкции (G_d) составляют следующие величины:

	G_c	G_d
<i>цис</i> -1,4-Полибутадиен	2,80	0,29
<i>цис</i> -1,4-Полиизопрен	1,70	0,24
Сополимер этилена и пропилена (1 : 1)	1,18	0,35
Статистический сополимер бутадиена и стирола (7 : 3)	1,22	0,24

Отсюда видно, что в перечисленных полимерах процессы сшивания макромолекул существенно преобладают по сравнению с процессами деструкции.

Образование химических поперечных связей в облученных полимерах интенсивно развивается после перехода полимера из стеклообразного состояния, в котором он подвергался облучению, в высокоэластическое (рис. 16.3). Это объясняется проявлением подвижности сегментов макромолекул в высокоэластическом и

переходном состояниях и облегчением возможности их подхода друг к другу на расстояния, равные длине химической связи между атомами углерода соседних макромолекул.

Сшивание макромолекул при облучении облегчается тем, что возникший при отрыве водорода свободный радикал может передавать неспаренный электрон вдоль цепи, отчего увеличивается вероятность его нахождения по соседству с таким же свободным радикалом другой макромолекулы. На определенной стадии облучения молекулы полимера оказываются химически связанными (сшитыми) в общую сетчатую структуру. Полимер теряет способность растворяться в обычных для него растворителях, резко возрастают его механические свойства (модуль, твердость, прочность и др.).

Минимальная доза облучения, при которой образуется единая сетчатая структура полимера, называется дозой гелеобразования D_g и выражается формулой

$$D_g = \frac{1}{\alpha M (2 - \beta/2)},$$

где α — константа скорости сшивания; M — молекулярная масса исходного полимера; β — константа деструкции.

Отсюда видно, что величина дозы гелеобразования снижается с увеличением склонности полимера к реакциям сшивания (увеличение α), ростом исходной молекулярной массы (M) и снижением склонности к деструкции при облучении (снижение β).

Основную часть низкомолекулярных летучих соединений, выделяющихся при радиоллизе углеводородных полимеров, составляет водород (до 90% от общей массы летучих). При радиоллизе политетрафторэтилена выделяется CF_4 , полиакрилонитрила — HCN и т. п. Это надо учитывать при эксплуатации изделий из соответствующих полимеров в условиях действия на них ионизирующих излучений.

Таким образом, световое и ионизирующее излучения активно воздействуют на полимеры, приводя к развитию в них ряда химических превращений, которые сильно изменяют физические и механические свойства полимеров. В углеводородных полимерах происходит отрыв атомов водорода от молекулярных цепей полимера, образование в них свободных радикалов. В дальнейшем

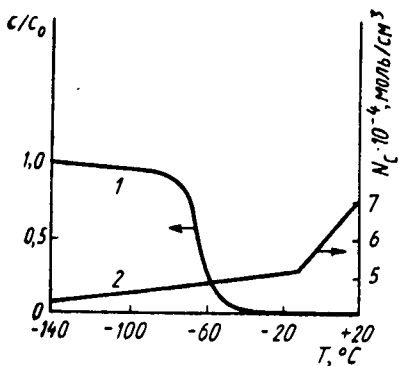


Рис. 16.3. Изменение относительной концентрации c/c_0 свободных радикалов (1) и числа поперечных связей $N_c \cdot 10^{-4}$ моль/см³ (2) при размораживании облученного в стеклообразном состоянии полиизопрена

эти радикалы стабилизируются путем рекомбинации, что приводит к образованию разветвленных и сетчатых структур. При стабилизации радикалов диспропорционированием имеет место деструкция макромолекул. Возможен также и непосредственный разрыв углерод-углеродных связей в макромолекулах при этих видах воздействий.

ГЛАВА 17

Механохимические превращения полимеров и деструкция под действием химических агентов

Одним из важных видов химических превращений полимеров является протекание в них химических реакций при действии механических напряжений. Это связано с возможностью разрыва химических связей в макромолекулах в поле механических сил, а также активирующим действием механических напряжений на некоторые химические реакции функциональных групп макромолекул. Подобные явления наблюдаются при совместном действии химических агрессивных сред на полимеры в механически напряженном их состоянии. Эти дефекты характерны для полимерного состояния вещества и наблюдаются при переработке полимеров и эксплуатации изделий из них.

17.1. Механохимия полимеров

Протекание химических реакций в полимерах при действии механических напряжений характерно для условий переработки полимеров. Действительно, если механически перемешивать воду или бензол в какой-либо емкости, то никаких химических изменений в них не происходит. Ускоряется лишь перемещение их молекул друг относительно друга. При механическом же перемешивании полимеров (на вальцах, в смесителях, в экструдерах и др.) происходит разрыв химических связей в макромолекулах и в результате инициируются химические реакции. Механические воздействия на низкомолекулярное вещество или олигомер приводят к разрушению слабых физических взаимодействий между его молекулами, которые легко преодолеваются механическими силами. Если же молекулы той же химической природы велики (макромолекулы полимеров), то суммарная энергия слабых физических взаимодействий между звеньями макромолекул становится больше энергии химической связи в главной цепи. И тогда механическое напряжение, приложенное к полимеру, вызовет разрыв более слабой связи, которой в данном случае окажется химическая связь в цепи макромолекулы. Так произойдет химический разрыв макромолекулы под влиянием механического воздействия. Очевидно, механодеструкция будет проходить до тех пор, пока сум-

марная энергия физических межмолекулярных взаимодействий звеньев цепи макромолекулы не станет равной энергии химической связи в цепи. Тогда механическое напряжение будет преодолевать эти физические взаимодействия и молекулы начнут смещаться друг относительно друга без нарушения их химической структуры, т. е. будет иметь место такая же картина, как и при перемешивании низкомолекулярных веществ.

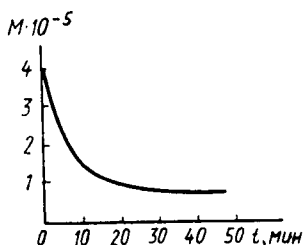


Рис. 17.1. Падение молекулярной массы сополимера бутадиена со стиролом в зависимости от времени обработки на вальцах в присутствии 1% β -тионафтола (акцептор свободных радикалов)

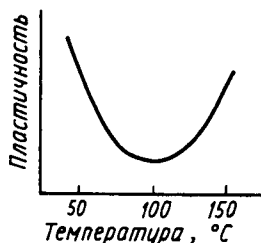


Рис. 17.2. Зависимость пластичности полиизопрена от температуры его механохимической переработки на вальцах

Таким образом, механодеструкция приведет к снижению молекулярной массы полимера до некоторой величины, причем это значение молекулярной массы определяется соотношением суммарной энергии физических межмолекулярных взаимодействий и энергии химической связи в цепи. Иными словами, механические воздействия будут способствовать еще и выравниванию размеров молекул до этой величины молекулярной массы, изменится вид кривой молекулярно-массового распределения полимера. Молекулы меньших размеров не подвергаются механодеструкции и участвуют в простом механическом перемешивании.

Процессы механодеструкции протекают при переработке полимеров в поле сдвиговых напряжений при интенсивном механическом воздействии на полимеры на вальцах, в экструдере, резиносмесителях и др. В присутствии акцепторов свободных радикалов, т. е. низкомолекулярных веществ, легко насыщающих образующиеся полимерные радикалы, происходит интенсивное снижение средней молекулярной массы, а следовательно, и вязкости полимера (рис. 17.1).

Поскольку разрушение физических межмолекулярных связей с помощью механических сил зависит от температуры, и эффект механодеструкции сильно зависит от температуры. При низких

температурах обработки полимера механическим силам труднее преодолевать силы взаимодействия между макромолекулами, и проскальзывание молекул друг относительно друга в поле механических напряжений почти не имеет места, тогда как при повышении температуры эффект скольжения макромолекул возрастает. Следовательно, механодеструкция имеет отрицательный температурный коэффициент, т. е. число актов разрывов химических связей в главных цепях растет с понижением температуры. Это видно из рис. 17.2, где показано изменение пластичности натурального каучука с температурой при его механической переработке. Уменьшение молекулярной массы (т. е. рост пластичности) ниже 100°C вызван указанным эффектом увеличения механодеструкции при снижении температуры обработки. Возрастание пластичности при температурах выше 100°C обусловлено скольжением макромолекул друг относительно друга и химическим взаимодействием их с кислородом воздуха, что приводит к деструкции макромолекул (см. ниже), активированной механическими напряжениями.

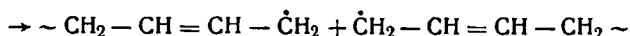
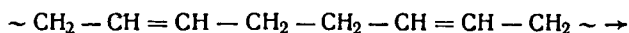
Иными словами, механодеструкция в большей степени протекает у полимеров в стеклообразном состоянии, в меньшей — в высокоэластическом, и еще в меньшей — в вязкотекучем. В таком же порядке уменьшается и величина механических напряжений, которые надо приложить к полимеру, чтобы вызвать разрыв или проскальзывание его макромолекул. Таким образом, в полимерах можно осуществить прямое превращение механической энергии в химическую, так как образующиеся активные осколки макромолекул (радикалы) могут инициировать реакции полимеризации мономеров, реакции с активными участками других макромолекул, реакции с кислородом или другими низкомолекулярными примесями и добавками в полимерах. В ряде случаев могут образовываться разветвленные и сшитые структуры. Путем механической обработки смесей полимеров или полимеров с жидкими мономерами получают блок- и привитые сополимеры, т. е. этот сравнительно недорогой и доступный прием обработки позволяет проводить химическую модификацию полимеров.

Активировать химические реакции в полимерах механические напряжения могут и в тех случаях, когда они не вызывают разрыва макромолекул. Так, например, образцы или изделия из эластомеров и их вулканизатов быстро разрушаются в присутствии небольших концентраций озона, если находятся в растянутом состоянии. При приложении многократных деформирующих напряжений быстрее протекает взаимодействие полимеров с кислородом, приводящее к разрыву макромолекул. Механическая активация химических реакций в полимерах объясняется изменением направления химической реакции, например распада озонидов, и ускорением роста трещин. При замораживании картофеля возникающие механические напряжения вызывают разрыв молекул крахмала с образованием более низкомолекулярных веществ типа

сахаров, чем и объясняется сладкий вкус мороженого картофеля.

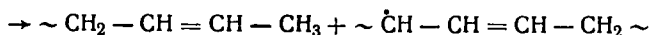
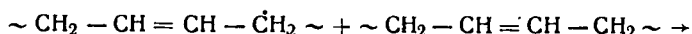
Помимо разрыва основной цепи макромолекул при механическом воздействии могут разрываться и химические поперечные связи в сетчатых полимерных структурах. Здесь механодеструкция приводит к образованию обрывков сетчатых структур, которые уже могут растворяться в растворителях полимеров. На этом принципе, в частности, основан один из методов регенерации резин с целью получения пластичного формуемого материала, который может перерабатываться наравне с пластичными исходными полимерами. Принцип механического измельчения с механодеструкцией полимеров широко используется в настоящее время для переработки полимерных отходов с целью придания им второй жизни в новых полимерных изделиях.

Рассмотрим развитие механохимических реакций при механической обработке полибутадиена:

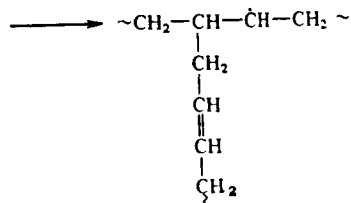
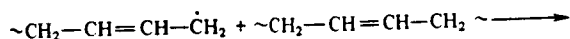


Образовавшиеся первичные свободные радикалы могут участвовать в химических реакциях друг с другом или с макромолекулами полимера.

Может идти реакция отрыва водорода от макромолекулы:

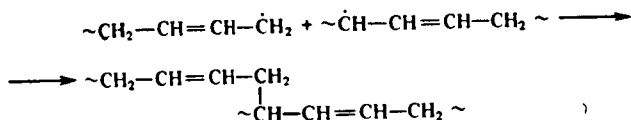


или присоединения по двойной связи соседней макромолекулы:



В обоих случаях образуются полимерные свободные радикалы, которые могут участвовать в дальнейших реакциях.

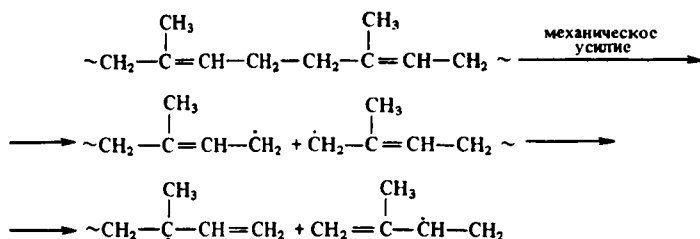
Так, может происходить присоединение первичных свободных радикалов осколков макромолекул и образование разветвленных структур:



или рекомбинация полимерных радикалов с образованием поперечной связи между макромолекулами:

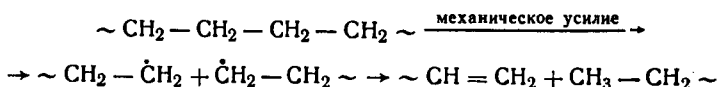


Первичные радикалы, образующиеся при механокрекинге, могут стабилизироваться, если их подвижность ограничена, например в стеклообразном состоянии. Для полиизопрена можно представить следующие реакции стабилизации макрорадикалов:

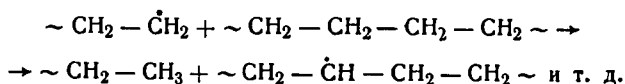


В последующих реакциях будут участвовать уже эти новые радикалы.

В полиэтилене процесс механокрекинга приводит к следующим химическим реакциям:



или



При механическом смешении полимеров с наполнителями (технический углерод, минеральные наполнители) полимерные свободные радикалы взаимодействуют с активными участками поверхности частиц наполнителя, что может привести к образованию химической связи полимер—наполнитель. Так, при смешении

эластомеров с техническим углеродом образуются гелеобразные структуры, где эластомер химически связан с наполнителем.

Вышесказанное можно суммировать в виде предложенной Н. К. Барамбоймом [11] классификации механохимических процессов по направленности превращений полимеров и результатам этих превращений:

1) механодеструкция — разрыв линейных макромолекул со снижением молекулярной массы и полидисперсности (сужение ММР) и развитие реакций разветвления в результате присоединения первичных радикалов механодеструкции к полимерным макрорадикалам или макромолекулам;

2) механосшивание — соединение вторичных макрорадикалов и формирование сетчатой структуры полимера;

3) механосинтез — присоединение к первичным и вторичным радикалам полимеризующихся молекул мономера, свободных радикалов другого полимера, химическое присоединение полимера к частицам наполнителя и др.;

4) механоактивация химических реакций в полимерах (разложение, замещение, присоединение и др.), когда механические напряжения лишь снижают энергию активации таких реакций;

5) механохимическое течение — разрушение сетчатых полимеров в поле механических сил, приводящее к образованию новых структур в таких полимерах и позволяющее вовлекать их в процессы переработки наряду с линейными полимерами.

Помимо рассмотренных наиболее простых механических воздействий на полимеры, приводящих к развитию в них химических реакций, существует и ряд других видов воздействий, вызывающих механическое разрушение химических связей в полимерах, детальное рассмотрение которых содержится в монографиях [11, 12, 13, 15, 16]. Сюда относятся процессы дробления и измельчения, действие ультразвука, высоких давлений, ударные волновые воздействия и др.

17.2. Деструктивное действие химических агентов и агрессивных сред на полимеры

Рассмотрим кратко реакции расщепления макромолекул полимеров под действием различных химических реагентов (кислоты, щелочи и др.), протекающие в полимерах с функциональными группами в цепях. Сюда относятся гидролиз, ацидолиз, аминолиз в целлюлозе, полиэфирах, полиамидах и других полимерах, широко используемых при производстве волокон и пленок. Эти реакции протекают по случайному закону и приводят к беспорядочному расщеплению макромолекул полимеров и ухудшению их свойств.

Статистическое рассмотрение беспорядочного расщепления макромолекул под действием, в частности, гидролитических фак-

торов приводит к следующим количественным зависимостям. Степень деструкции α в предположении, что все связи, способные к расщеплению, одинаково реакционноспособны, выражается зависимостью

$$\alpha = P/(N_0 - 1),$$

где P — число разорвавшихся при гидролизе связей за время t ; N_0 — число элементарных звеньев в исходной макромолекуле полимера, т. е. $(N_0 - 1)$ — число связей в исходной макромолекуле, способных к расщеплению.

Но степень деструкции в зависимости от времени реакции выражается как

$$\alpha = 1 - e^{-kt},$$

где k — константа скорости мономолекулярной реакции расщепления. Тогда

$$P = (N_0 - 1)(1 - e^{-kt}).$$

Длина полимерной цепи в момент времени t реакции $N_t = N_0/(P + 1)$. Если степень деструкции невелика, т. е. значение N_t достаточно велико по сравнению с N_0 , то можно получить довольно простую зависимость для скорости процесса гидролитической деструкции: $(1/N_t) - (1/N_0) = kt$. Величины $1/N_0$ и $1/N_t$ пропорциональны соответственно начальной концентрации концевых групп (n_0) и мгновенной их концентрации ко времени t (n_t). Тогда $n_t - n_0 = k't$, т. е. скорость деструкции представляет собой разницу между мгновенной и начальной концентрацией концевых групп в полимере. Концентрация концевых групп в процессе гидролитической деструкции линейно нарастает во времени в соответствии со статистическим характером протекания реакции. Если полимеры имеют линейное строение цепей, то длина цепи (или молекулярная масса) и концентрация концевых групп однозначно связаны с вязкостью растворов полимеров и, таким образом, степень деструкции может быть легко оценена по изменению характеристической вязкости растворов.

При гидролизе целлюлозы происходит разрыв глюкозидной связи между элементарными звеньями в макромолекуле, причем легче этот процесс протекает в присутствии кислот (H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4). В принципе реакцию можно довести до образования глюкозы, но обычно образуются промежуточные сахараиды, построенные по типу целлюлозы, или более высокомолекулярные продукты. Процесс гидролиза в значительной степени зависит от степени упорядоченности макромолекул целлюлозы. Чем меньше эта упорядоченность, тем более доступны участки макромолекул в неупорядоченных областях атаке гидролизующих агентов. По типу кислотного гидролиза целлюлозы протекает микробиологическая деструкция ее под действием природных ферментов. Деструкция целлюлозы под действием щелочей протекает при повышенных температурах, и реакция идет уже по типу деполимеризации.

Синтетический волокно- и пленкообразующий полимер — полиэтилентерефталат (лавсан) также может подвергаться гидролитической деструкции в нейтральной, кислой и щелочной средах. В нейтральной и кислой средах гидролиз хорошо описывается линейной зависимостью от времени (рис. 17.3).

Скорость гидролиза пленок из полиэтилентерефталата возрастает с уменьшением толщины пленки (примерно вдвое при уменьшении толщины в 20 раз). Ориентация и кристаллизация полимера приводят к снижению скорости гидролиза вследствие затруднения контакта гидролизующих агентов с плотно упакованными макромолекулами (надмолекулярные эффекты).

При гидролизе полиамидов, который эффективнее протекает в кислой среде, образуются карбоксильные и аминные группы в местах разрыва макромолекул. В этом случае кристаллизация также способствует снижению скорости гидролиза вследствие замедления диффузии реагентов к функциональным группам макромолекул, т. е. тоже проявляются надмолекулярные эффекты. Характеристическая вязкость растворов поли-ε-капролактама и полигексаметиленадипамида линейно убывает со временем гидролиза.

Итак, механические воздействия на полимеры способны непосредственно вызвать в них химические реакции или активировать реакции с другими химическими реагентами. Основным направлением действия механических напряжений на полимеры является разрыв макромолекул — механодеструкция. Этот эффект зависит от соотношения энергии суммарных сил физического взаимодействия между элементарными звеньями макромолекул полимеров и энергии химической связи в цепи — при превышении первой над второй идет механодеструкция, в обратном случае — простое перемешивание макромолекул.

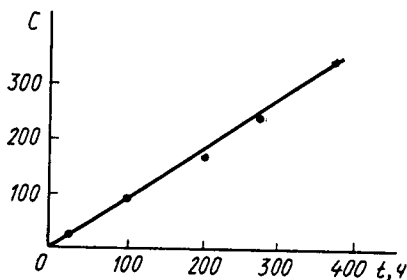


Рис. 17.3. Гидролиз волокон из аморфного полиэтилентерефталата в соляной кислоте при 70°C. Зависимость концентрации концевых групп C (моль $\cdot 10^{-6}/\text{г}$ полимера) от времени

В присутствии мономеров в среде механически обрабатываемого полимера могут инициироваться реакции привитой и блок-сополимеризации. При действии химически агрессивных сред функциональные группы макромолекул подвергаются разрушению и идет деструкция полимеров.

ГЛАВА 18

Реакции полимеров с кислородом. Окисление и старение полимеров

Химическое взаимодействие полимеров с кислородом лежит в основе реакций окисления и окислительного разрушения органических полимеров. Сам процесс окисления может ускоряться и активнее развиваться под действием многих факторов: теплового (термоокислительное старение), солнечного света, излучений (световое, радиационное старение), солей металлов переменной ва-

лентности (отравление полимеров примесями этих солей), механическими воздействиями (пластикация и утомление).

В реальных условиях изделия из полимеров испытывают зачастую совместное действие многих из перечисленных и других факторов (например, распад макромолекул в реакциях с озоном, в условиях действия химически агрессивных сред и др.).

Так, термоокислительная деструкция представляет собой одновременное действие теплоты и кислорода и является причиной быстрого выхода полимерных изделий из строя. Скорость термоокислительного распада полимеров выше скорости их чисто термического распада. Для полимеров на углеводородной основе это служит причиной снижения предельных рабочих температур их эксплуатации (до 120—150°C). Процессы термоокислительной деструкции полимеров очень сложны по химической природе. Поэтому изучение их проводилось с помощью модельных низкомолекулярных углеводородов и других соединений. Реакции окисления полимеров во многом похожи на реакции окисления соответствующих низкомолекулярных углеводородов.

18.1. Характеристика процесса окисления полимеров. Механизм и кинетические закономерности

В основе теоретических представлений об окислении низкомолекулярных углеводородов и полимеров лежит теория цепных химических реакций академика Н. Н. Семенова. В развитие теории цепных реакций окисления полимеров и разработку эффективных мер защиты от него внесли большой вклад труды советских ученых — Н. М. Эмануэля, А. Н. Баха, М. Б. Неймана, А. С. Кузьминского и др.

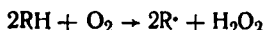
В настоящее время твердо установлено, что термоокислительная деструкция полимеров протекает по механизму цепных реакций с вырожденными разветвлениями. В развитии цепных реакций окисления основная роль принадлежит пероксидным и гидропероксидным соединениям, которые образуются на первых стадиях взаимодействия кислорода с полимером. Будучи неустойчивыми, они быстро распадаются на свободные радикалы и дают начало новым цепям окислительных реакций. Такие реакции с выделением различных промежуточных продуктов подробно изучены на примере окисления газообразных низкомолекулярных углеводородов и их достаточно надежно можно применять при изучении окисления полимеров в конденсированной фазе. Экспериментально обоснованная схема развития цепных реакций окисления полимеров широко применяется при изучении процессов термоокислительной деструкции различных полимеров.

Наряду с присоединением кислорода к молекулярным цепям полимеров и их распадом с образованием функциональных кислородсодержащих групп (пероксидные, гидропероксидные, эпоксид-

ные, гидроксильные, карбоксильные, карбонильные, эфирные группы) происходит выделение летучих продуктов окисления (диоксид углерода, формальдегид, муравьиная кислота, вода, пероксид водорода и др.). Состав и строение продуктов окисления зависят от природы полимера, условий проведения реакции окисления.

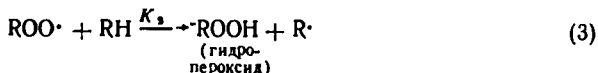
Согласно теории цепного процесса окисления полимеров механизм реакций окисления может быть представлен следующей схемой:

1) зарождение цепи и образование свободных радикалов

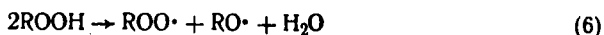
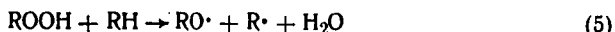


(где RH — молекула полимера с наличием в ней атома водорода, энергия связи которого с атомом углерода по каким-либо причинам снижена). Это может быть водород при третичном атоме углерода, α-метиленовой группы и др.;

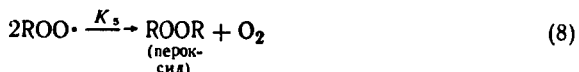
2) развитие реакционной цепи



3) вырожденное разветвление реакционной цепи:



4) обрыв реакционной цепи:



Кинетический анализ процесса окисления полимеров также показывает, что он характеризуется признаками цепных радикальных реакций. Так, на кинетической кривой присоединения кислорода к полимеру имеется индукционный период, величина которого может быть увеличена в присутствии ингибитора (рис. 18.1). Окисление ускоряется также при освещении, причем после удаления источника света имеется так называемый «постэффект» действия света (18.2).

При повышении температуры индукционный период сокращается, а скорость окисления возрастает (рис. 18.3).

На стадии зарождения цепи окисления свободные радикалы могут образоваться также при действии света, излучений высоких энергий, механических напряжений, и тогда процесс облегчается,

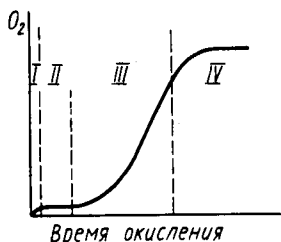


Рис. 18.1. Кинетическая кривая окисления полимеров:

I — быстрое начальное присоединение кислорода по активным центрам макромолекул; *II* — индукционный период (ингибированное окисление); *III* — автокатализ (резкое увеличение скорости присоединения кислорода вследствие развития цепных радикальных реакций); *IV* — снижение скорости окисления вследствие истощения активных центров



Рис. 18.2. Влияние солнечного света на окисление полимеров при низких температурах:

1 — окисление в отсутствие освещения; *2* — окисление при освещении; *3* — окисление после удаления источника света (точка *A*)

так как полимерные радикалы легко реагируют с молекулярным кислородом. Это приводит к образованию дополнительного количества радикалов, развивающих цепь окислительных реакций.

Зарождение цепи окисления состоит в образовании полимерных радикалов $R^{\cdot}$ (реакции 1) в результате распада макромолекул под различными энергетическими воздействиями (теплота, свет, излучения, механическая энергия и др.). Дополнительное число свободных радикалов образуется в результате распада полимерных пероксидов и гидропероксидов ($RO^{\cdot}$ и $ROO^{\cdot}$) — реакции (4) — (6).

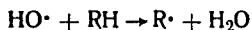
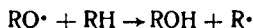
Развитие реакционной цепи происходит в результате взаимодействия пероксидного радикала $ROO^{\cdot}$ (реакция 2) с молекулой полимера (реакция 3). Пероксидный радикал стабилизируется, отрывая подвижный атом водорода от молекулы полимера. При этом вновь образуется полимерный радикал, взаимодействующий с молекулярным кислородом.

Вырожденноразветвленный характер окисления состоит в том, что образующийся по реакции 3 гидропероксид $ROOH$ нестабилен и распадается с образованием новых свободных радикалов $RO^{\cdot}$,



Рис. 18.3. Кинетические кривые окисления полимеров при трех разных температурах: $t_1^{\circ} > t_2^{\circ} > t_3^{\circ}$

$\text{HO}\cdot$, $\text{R}\cdot$, $\text{ROO}\cdot$ (реакции 4—6). Эти радикалы также отрывают атомы водорода от молекул полимера, и возбуждаются дополнительные вторичные окислительные цепи:



В результате скорость присоединения кислорода и окисления полимера резко возрастает, что называется автокатализом.

Скорость распада гидропероксидов зависит от структуры полимеров и условий реакции окисления.



Рис. 18.4. Кинетические кривые образования кислородсодержащих функциональных групп (с, %) в процессе окисления углеводородного ненасыщенного полимера (полиизопрен) при 80°C (t — время, ч): 1 — кетонные; 2 — гидроксильные; 3 — гидропероксидные; 4 — пероксидные

Если концентрация гидропероксидов мала и температура реакции высокая, то распад протекает как мономолекулярная реакция (4). Если же концентрация гидропероксидов высока, то реакция протекает как бимолекулярная (6). В конденсированной фазе полимера распад гидропероксидов идет также по реакции (5).

Обрыв реакционной цепи происходит при взаимодействии различных радикалов друг с другом по реакциям их рекомбинации или диспропорционирования с образованием веществ, которые в условиях реакции не распадаются на свободные радикалы (реакции 7—9).

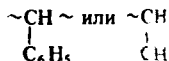
Образование различных функциональных групп в полимерах при окислении, в частности гидропероксидных, подтверждается исследованием ИК-спектров окисляемых полимеров. Кинетическая кривая накопления гидропероксидов имеет максимум (рис. 18.4).

Окисление полимеров в твердой фазе осложняется диффузией кислорода в них и надмолекулярными эффектами, связанными с различной реакционной способностью микрообластей полимеров, имеющих разный характер надмолекулярной организации.

Рассмотрим теперь примеры протекания реакций окисления некоторых полимеров и проследим за структурными изменениями, которые в них при этом происходят.

Отрыв водорода от молекулярных цепей полимеров может происходить в тех участках их структуры, которые содержат ослабленные $\text{C}-\text{H}$ -связи (например, CH_2 -группа в α -положении к двойной связи диеновых эластомеров, третичный водород в полистиро-

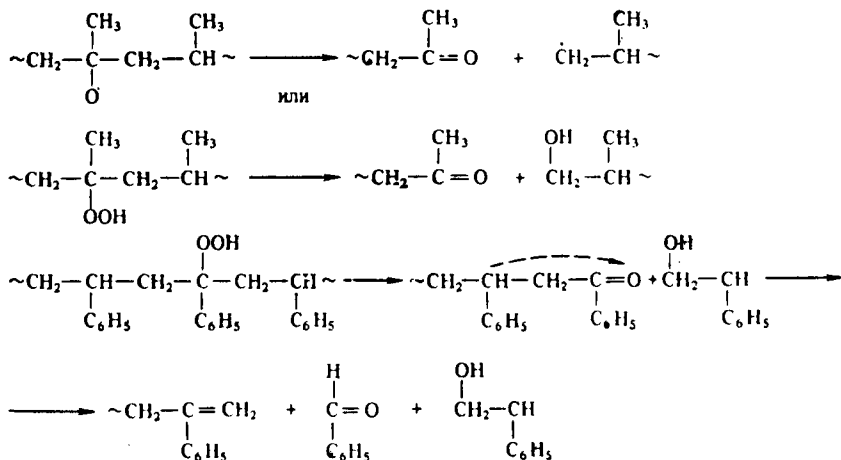
ле или полипропилене $\sim\text{CH}\sim$ или $\sim\text{CH}$ и др.).



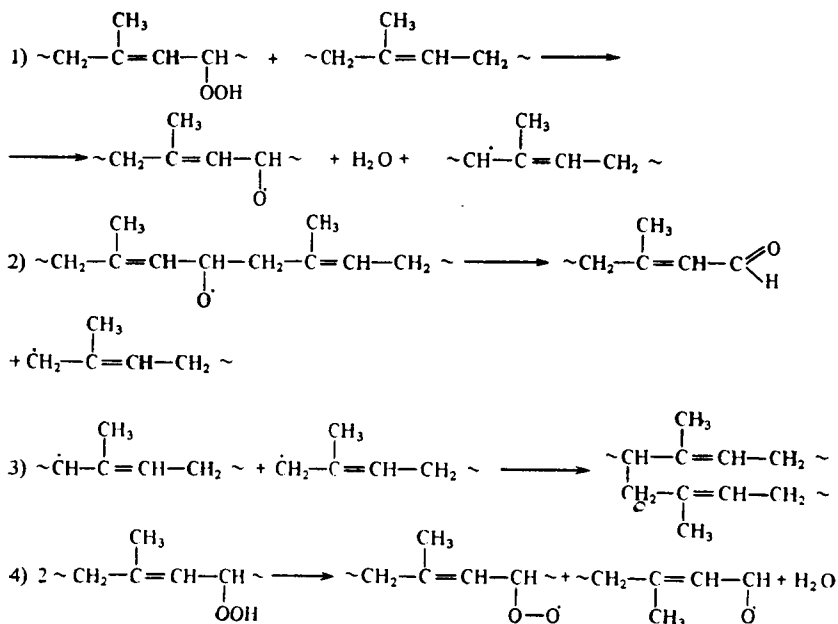
Некоторые каучуки сшиваются при термоокислительном воздей-

вин, что используется для их вулканизации. Однако в большинстве случаев термоокислительное воздействие приводит к нежелательной деградации макромолекул полимеров, которая сопровождается резким снижением прочностных свойств полимеров.

При окислении полипропилена или полистирола деградация макромолекул протекает следующим образом:

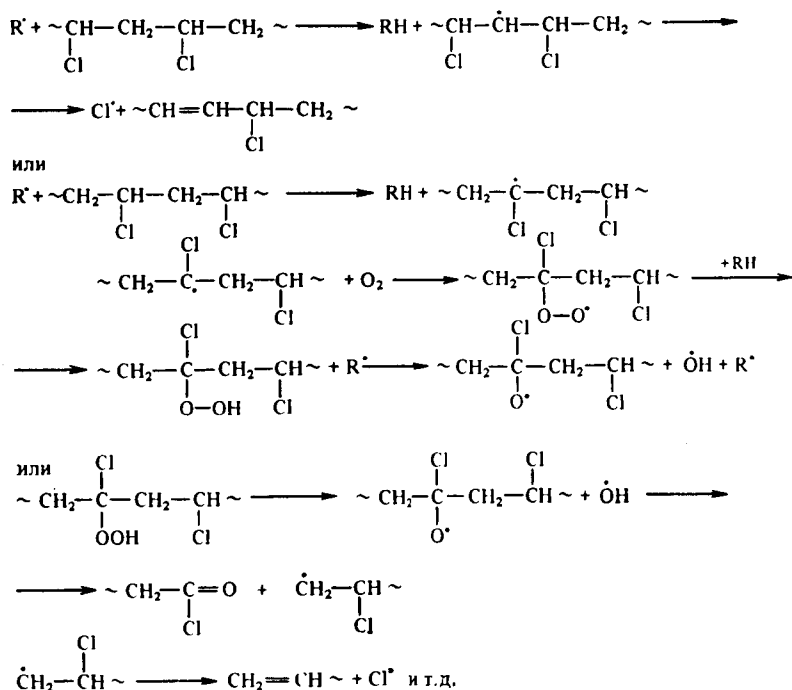


Окисление полиизопрена протекает по схеме



Как уже отмечалось, спектроскопические исследования окисленных полимеров показывают, что концентрация гидропероксидных групп в макромолекулах вначале растет, а затем резко падает. Одновременно происходит накопление альдегидных, кетонных, спиртовых, эфирных групп, что хорошо подтверждают рассмотренные выше схемы окисления полимеров (рис. 18.4). Между количеством химически связанного с ненасыщенным полимером кислорода и степенью деструкции полимера наблюдается линейная зависимость (рис. 18.5).

В присутствии кислорода увеличивается скорость дегидрохлорирования поливинилхлорида, так как свободные радикалы облегчают реакцию отрыва атома хлора:



Если термический распад поливинилхлорида начинается с ненасыщенных конечных групп, то при термоокислительном распаде роль конечных групп в реакциях деструкции уменьшается.

В присутствии кислорода сильно ускоряется термическая деструкция полиамидов. Этот процесс сопровождается значительной потерей прочности полиамидного волокна (рис. 18.6).

Процесс окисления полиамидов также является цепной реакцией и начинается у водорода в α -положении к NH-группе:

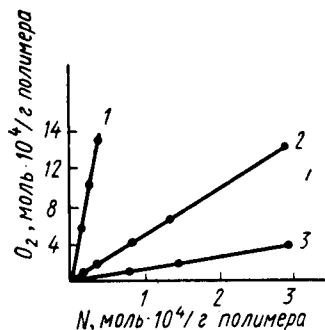


Рис. 18.5. Зависимость между количеством присоединенного в процессе окисления кислорода и степенью деградации сшитого полиизопрена (число разрывов молекулярных цепей N) при различных температурах окисления:

1 — 75°C; 2 — 100°C; 3 — 130°C

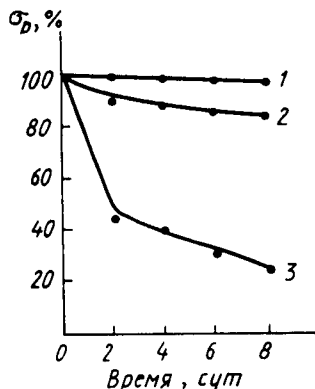
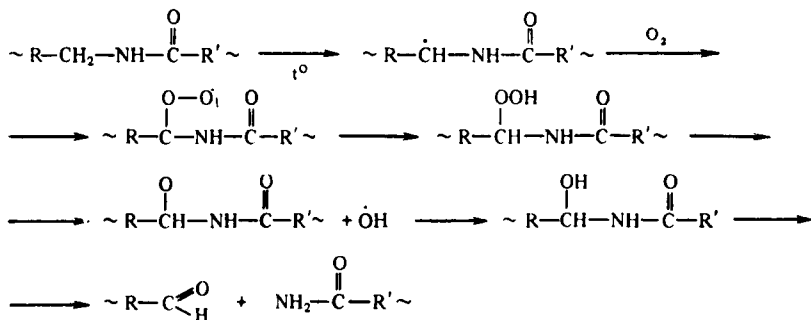
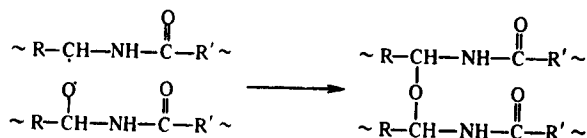


Рис. 18.6. Зависимость разрывной прочности полиамидного волокна капрон (σ_p в % от исходного) от продолжительности нагревания на воздухе при различных температурах:

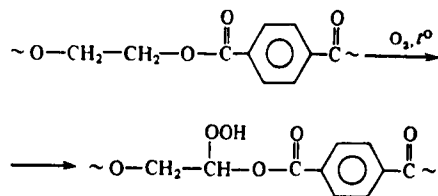
1 — 80°C; 2 — 100°C; 3 — 140°C



При рекомбинации макрорадикалов могут образоваться поперечные химические связи между макромолекулами:



Аналогичным образом протекает термоокислительная деструкция полиэфиров. Процесс термоокислительной деструкции полиэтилентерефталата (лавсана) при температурах 170—220°C идет через образование оксидов и пероксидов у метиленовых групп:



После распада гидропероксида молекула лавсана деструктируется. Могут образоваться также неустойчивые циклические оксиды и пероксиды, которые при разрыве образуют карбонильные и карбоксильные группы, ослабляющие эфирную связь и облегчающие ее разрыв.

Наиболее устойчивы при термоокислительной деструкции неорганические и кремнийорганические полимеры, а также фторированные углеводородные полимеры. Сравнительная стойкость полимеров различных классов к термоокислительной деструкции может быть проиллюстрирована данными табл. 18.1.

18.2. Ускорители и ингибиторы окисления полимеров.

Стабилизация полимеров для защиты от старения

Цепные химические реакции могут ускоряться в присутствии малых количеств одних соединений (катализаторы) или тормозиться в присутствии других (ингибиторы). Об этом мы уже знаем из рассмотрения реакций цепной радикальной полимеризации мономеров (см. ч. 1). Аналогичные по химической природе соединения способны также ускорять или ингибировать и замедлять и цепные реакции окисления полимеров.

Наиболее активными ускорителями, или катализаторами, процессов окисления являются соли металлов переменной валентности — меди, железа, кобальта, марганца и др. Так, например, стеарат железа, хорошо диспергирующийся в среде многих углеводородных полимеров, сильно ускоряет процесс присоединения кислорода к макромолекулам, а следовательно, и их окислительный распад (рис. 18.7). Особенно ярко действие таких катализаторов проявляется в полимерах с двойными связями в цепях макромолекул (полидиены, их сополимеры). Эффективность их действия возрастает с увеличением растворимости солей в полимерах или их коллоидного диспергирования в виде мицелл. Уже малые концентрации таких солей (10^{-3} — $10^{-4}\%$ в расчете на ион металла)

Т а б л и ц а 18.1. Стойкость полимеров к термоокислительной деструкции

Название полимера	Химическая формула повторяющегося звена	Потеря массы (% от исходного) за 34 ч при 350°C на воздухе
Политрифторхлорэтилен	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ \sim \text{C} - \text{C} \sim \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{F} \end{array}$	98,9
Полиамид (капрон)	$\sim \text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_5-\text{NH} \sim$	94,3
Полиэтилентерефталат (лавсан)	$\sim \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O}) \sim$	91,2
Полиакрилонитрил	$\begin{array}{c} \sim \text{CH}_2 - \text{CH} \sim \\ \\ \text{CN} \end{array}$	72,0
Фенолформальдегидная смола	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \sim \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_2 - \text{CH}_2 \sim \\ \\ \text{CH}_2 \\ \downarrow \end{array}$	68,0
Полидиметилфенилсилоксан	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \\ \sim \text{Si} - \text{O} - \text{Si} - \text{O} \sim \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{O} \\ \downarrow \end{array}$	22,8
Полидиметилфенилалюмосилоксан	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \sim \text{Si} - \text{O} - \text{Si} - \text{O} - \text{Al} - \text{O} - \text{Si} - \text{O} \sim \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{CH}_3 \\ \downarrow \quad \downarrow \end{array}$	8,8
Политетрафторэтилен (тефлон)	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ \sim \text{C} - \text{C} \sim \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	2,1

способны сильно снизить стойкость полимеров к развитию цепных реакций окисления. Как и при ускорении радикальных реакций полимеризации, каталитическое действие соединений металлов переменной валентности связано с их способностью разлагать полимерные гидропероксиды, образующиеся на начальных этапах окисления, на свободные радикалы:



Каталитическое действие на процесс окисления полимеров ока-

зывают также некоторые органические соединения, способные к развитию радикальных реакций передачи цепи (меркаптаны, некоторые хлорсодержащие соединения и др.).

Нежелательное действие солей металлов переменной валентности можно подавить связыванием ионов металлов в виде недиссоциирующих или нерастворимых в полимере соединений, например образованием комплексных соединений металлов (медь, кобальт, никель) с некоторыми кислотами (дитиокарбаминовая и некоторые другие). Это позволяет вывести ион металла из сферы реакции и ослабить или подавить его вредное каталитическое действие на радикальный распад пероксидных соединений в полимере (рис. 18.8). Но это только часть общей задачи защиты полимеров от окислительной деструкции. Вторая, не менее, а часто бо-

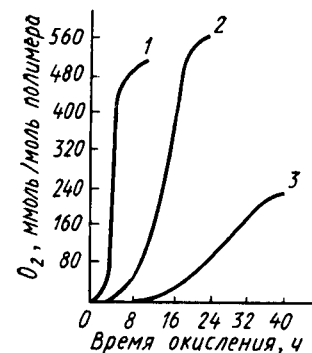


Рис. 18.7. Кинетические кривые окисления *цис*-1,4-полиизопрена (натуральный каучук) при 120°C в присутствии 1,5% (1) и 0,5% (2) стеарата железа и без него (3)

лее важная задача состоит в подавлении развития цепного процесса окисления с целью существенного удлинения индукционного периода.

Окислительная деструкция является одной из основных причин старения полимеров и выхода из строя многих полимерных изделий. Поэтому проблема защиты полимеров от старения является комплексной. Учитывая все известные виды деструктирующих воздействий на полимеры, можно заключить, что главными из них являются термическая и термоокислительная деструкция, усиливающиеся при одновременном действии света. Эти процессы протекают главным образом по механизму цепных радикальных реакций. Следовательно, меры защиты должны быть в первую очередь направлены на подавление этих реакций в полимерах. Высокомолекулярная природа полимеров является причиной того, что очень малые количества низкомолекулярных химических реагентов способны вызывать существенные изменения физических и механиче-

ских свойств полимеров. Это в полной мере относится и к кислороду как наиболее распространенному химическому агенту, в контакте с которым работают полимерные изделия. Следовательно, для защиты полимеров от этих вредных воздействий или для стабилизации полимеров и изделий из них можно использовать малые добавки низкомолекулярных веществ (ингибиторов), которые будут прерывать развитие цепных реакций, в частности окисления. Следовательно, проблема стабилизации полимеров — это главным образом проблема поиска эффективных ингибиторов, или стабилизаторов.

Рассмотрим основные пути стабилизации полимеров и определим круг веществ, которые выполняют функцию стабилизаторов. Эти стабилизаторы часто называют *противостарителями*; они служат и как *антиоксиданты*, т. е. вещества, препятствующие развитию цепи окислительных реакций в полимерах.

Изучение механизма реакций окисления полимеров показывает, что окисление можно ингибировать двумя путями. Во-первых, это обрыв цепного процесса развития радикальных реакций в результате взаимодействия полимерных и кислородсодержащих радикалов с молекулой или радикалами ингибитора. Во-вторых, исключением развития таких реакций, которые приводят к образованию радикалов, инициирующих или развивающих цепной процесс окисления. В соответствии с этим по механизму действия антиоксиданты делятся на две большие группы. К первой относятся вещества, обрывающие окислительную цепь реакций, т. е. ингибиторы, реагирующие со свободными радикалами на стадии их образования. Сюда относятся широко применяемые в практике антиоксиданты аминного и фенольного типа. Ко второй группе относятся вещества предотвращающие разложение гидропероксидов по радикальному механизму, т. е. разрушающие гидропероксиды до неактивных для развития окислительной цепи продуктов. Это так называемые антиоксиданты превентивного действия, к которым относятся сульфиды, тиофосфаты, соли диалкилдитиокарбаминовых кислот. Антиоксиданты первой группы характеризуются наличием в их молекуле подвижного атома, который отрывается и участвует в радикальных реакциях легче, чем активные атомы водорода молекул полимера. Образующиеся при этом свободные ра-

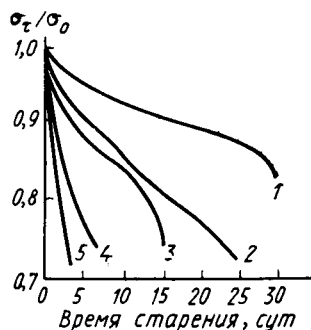


Рис. 18.8. Изменение сопротивления старению пероксидных вулканизаторов *цис*-1,4-полиизопрена (натуральный каучук) в присутствии защитных добавок (0,01 моль на 1 г вулканизата):

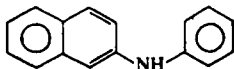
1 — диэтилдитиокарбат кадмия; 2 — никеля, 3 — цинка; 4 — аминный антиоксидант; 5 — без добавки.

Старение оценено по относительному падению равновесного напряжения σ/σ_0 при 100°C

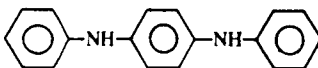
дикалы ингибитора малоактивны и не могут вызвать продолжение цепи радикальных реакций.

Основные представители первой группы антиоксидантов, широко применяемые в промышленности, включают следующие соединения:

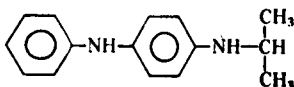
фенил-β-нафтиламин
(неозон Д)



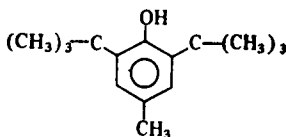
N, N'-дифенил-п-
фенилен-диамин
(нонокс, диафен ФФ)



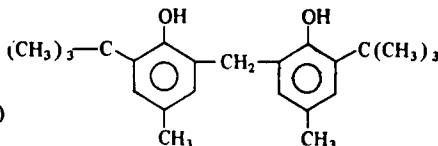
N-фенил-N'-изопропил-п-
фенилен-диамин
(4010NA, диафен ФП)



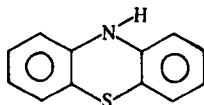
2,6-ди-трет-бутил-4-
метилфенол
(ионол, алкофен БП)



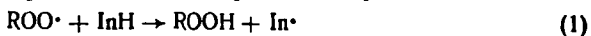
2,2'-метилден-бис
(-4метил-6-трет-бутилфенол)
(НГ-2246; антиоксидант 2246)



тиодифениламин
(фентиазин)



Эффективность действия антиоксидантов зависит не только от их химического строения, но и от типа полимера, температуры окисления. В процессе окисления ингибитор расходуется, а часть его присоединяется к полимеру. Суммарно реакции ингибированного окисления можно представить следующим образом:



где InH — молекула ингибитора, например, одного из приведенных выше соединений с указанием, что она содержит подвижный атом водорода;



Таким образом, действие ингибиторов первой группы (амины, фенолы) состоит в обрыве реакционной цепи окисления в результате взаимодействия с радикалами по реакциям (1) и (2). Концентра-



Рис. 18.9. Кинетические кривые окисления полипропилена при 140°C в присутствии антиоксидантов (в эквимольных количествах):
1 — без антиоксиданта; 2 — бензидин; 3 — дифениламин; 4 — фенол- β -нафтиламин

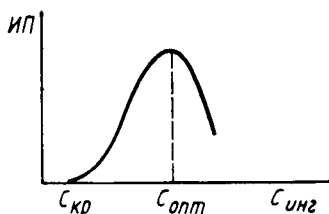


Рис. 18.10. Зависимость продолжительности индукционного периода (мин) окисления полимера от концентрации ингибитора процесса (г/моль полимера):
на оси абсцисс указаны положения критической и оптимальной концентраций ингибитора

ция пероксидных радикалов при этом резко снижается и цепной процесс окисления не развивается. Для того чтобы эти реакции успешно конкурировали с реакцией развития цепи, энергия связи $\text{In}-\text{H}$ должна быть меньше энергии связи $\text{R}-\text{H}$ в полимере. Образующийся радикал ингибитора $\text{In}^\bullet$ малоактивен и не способен оторвать водород от молекулы полимера. Он дезактивируется сам или дезактивирует полимерные радикалы по реакциям (3)—(5).

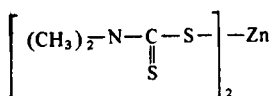
Ингибиторы этого типа увеличивают длину индукционного периода окисления на кинетической кривой. После исчерпания ингибитора процесс окисления продолжается (рис. 18.9).

Защитное действие антиоксидантов, которое характеризуется величиной индукционного периода на кривой поглощения кислорода при данной температуре, зависит от количества примененного антиоксиданта. Существует критическая концентрация его в полимере, ниже которой защитное действие не проявляется, и оптимальная концентрация, при которой индукционный период имеет наибольшую длину. Ниже и выше оптимальной концентрации величина индукционного периода заметно снижается (рис. 18.10).

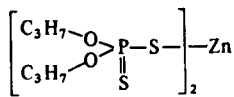
Антиоксиданты второй группы (превентивного действия) — сульфиды, тиофосфаты, дитиокарбаматы — разлагают гидропероксиды с образованием стабильных молекулярных соединений:



Аналогичным образом действуют другие представители этой группы защитных веществ, например:



диметилдитиокарбамат
цинка



диизопропилдитиофосфат
цинка

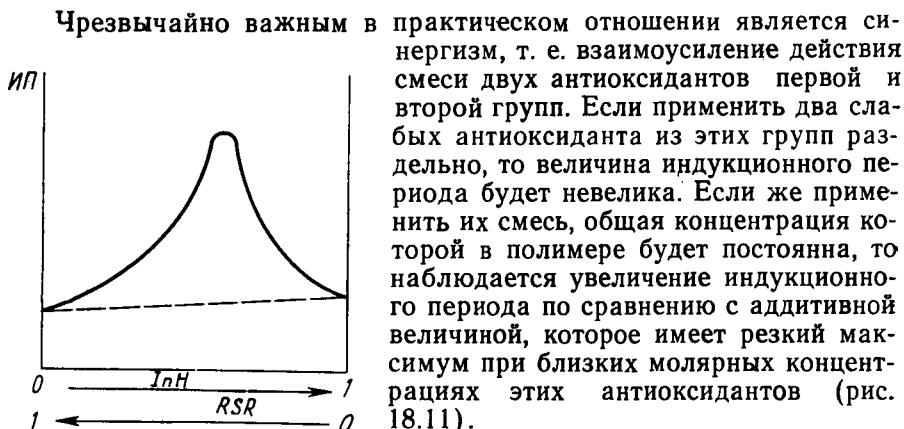


Рис. 18.11. Проявление синергизма защитного действия антиоксидантов аминного (I_nH) и сульфидного (RSR) типов при их совместном применении (индукционный период — концентрации ингибиторов)

Чрезвычайно важным в практическом отношении является синергизм, т. е. взаимоусиление действия смеси двух антиоксидантов первой и второй групп. Если применить два слабых антиоксиданта из этих групп раздельно, то величина индукционного периода будет невелика. Если же применить их смесь, общая концентрация которой в полимере будет постоянна, то наблюдается увеличение индукционного периода по сравнению с аддитивной величиной, которое имеет резкий максимум при близких молярных концентрациях этих антиоксидантов (рис. 18.11).

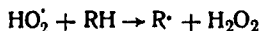
Таким действием обладает, например, смесь дилаурилтиодипропионата (антиоксидант превентивного действия) и ионола (антиоксидант, обрывающий окислительную цепь) для стабилизации полипропилена или смесь фосфата и фенола для ненасыщенных полимеров.

Рассмотрим примеры действия антиоксидантов при окислении полимеров. Фенолы и ароматические амины содержат в своих молекулах слабо связанный атом водорода, который обрывает цепи окисления. Однако водород в молекуле антиоксиданта I_nH может при больших его концентрациях реагировать не только со

свободными радикалами окислительной цепи, но и с молекулярным кислородом:

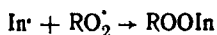
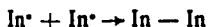


Этим объясняется уменьшение величины индукционного периода после оптимальной концентрации ингибитора (см. рис. 18.10). Радикал $\text{HO}_2^\bullet$ реагирует с полимером (RH) с развитием цепи окисления:



Кроме того, образующаяся при обрыве цепи антиоксидантом гидропероксидная группа полимера ($\text{RO}_2^\bullet + \text{InH} \rightarrow \text{ROOH} + \text{In}^\bullet$) может распадаться с образованием двух активных радикалов ($\text{ROOH} \rightarrow \text{RO}^\bullet + \text{OH}^\bullet$), что приведет к вырожденному разветвлению цепи.

Радикалы ингибитора мало активны и реагируют либо друг с другом, либо с другими радикалами, обрывая таким образом реакционные цепи:

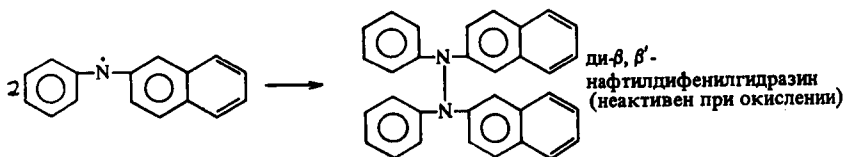
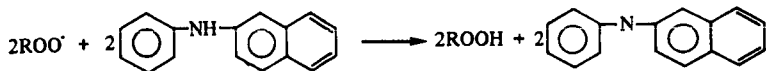


Фенольные антиоксиданты обычно содержат в молекуле фенола различные заместители в *орто*- и *пара*-положениях. Увеличение активности антиоксиданта достигается введением электронодонор-

ных заместителей $(-\text{CH}_3; -\text{OCH}_3; -\text{C}(\text{CH}_3)_2)$. Увеличению активности

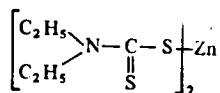
способствует также введение разветвленных алкильных заместителей только в *орто*-положение. Примером такого типа антиоксиданта является ионол (4-метил-2,6-дитретбутилфенол или 2,2-метиленис- (4-метил-6-третбутилфенол).

Широко распространенные антиоксиданты типа вторичных ароматических аминов, действующие аналогично фенолам, тоже содержат подвижный атом водорода. Обычно амины активнее фенолов. Например, фенил- β -нафтиламин действует по схеме

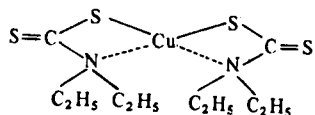


Введение гидроксила или метоксигруппы в *пара*-положение фенильного заместителя при атоме азота увеличивает эффективность защитного действия антиоксиданта. Еще более активны производные, содержащие две аминогруппы: N-фенил-N'-изопропил-*пара*-фенилендиамин и N,N'-дифенил-*пара*-фенилендиамин. Все указанные антиоксиданты при концентрациях менее 1—2% эффективно защищают полимеры.

Превентивные антиоксиданты в отличие от фенольных и аминных разлагают пероксиды и гидропероксиды, образующиеся на начальных этапах окисления полимеров, до неактивных продуктов. Присутствие этих антиоксидантов особенно важно, если в полимере содержатся соли металлов переменной валентности. Превентивный антиоксидант диэтилдитиокарбамат цинка

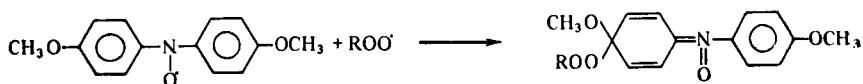


образует комплекс с металлом переменной валентности (например, медью), который не ионизован и таким образом не может влиять на развитие окислительной цепи:



Вероятно, синергизм действия смеси амина и сульфида объясняется тем, что первый компонент при обрыве цепи окисления образует гидропероксидную группу (см. выше), а второй разрушает ее, увеличивая время жизни первого компонента (амина), поскольку уменьшается число окислительных цепей. Амины и фенолы более эффективны при низких температурах окисления, а превентивные антиоксиданты — при высоких.

Кроме этих классов антиоксидантов эффективную защиту полимеров от окисления оказывают соединения с системами сопряжения, где электроны делокализованы и свободно перемещаются по всей молекуле (как в металлах), и некоторые соединения типа стабильных радикалов. К последним относятся азот-оксидные радикалы ароматических и алифатических соединений, например:



Азот-оксидные радикалы, следовательно, обрывают окислительную цепь реакций, дезактивируя радикалы $\text{ROO}^\bullet$ или $\text{R}^\bullet$. Их применение

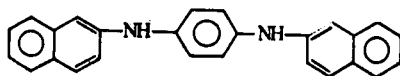
ние рационально для полимеров, которые не содержат подвижных атомов водорода в макромолекулах (полиформальдегид, полиамид), так как в противном случае азот-оксидные радикалы могут отрывать подвижный атом водорода полимера и инициировать цепной процесс окисления.

Применение ряда современных методов исследования, например метода электронного парамагнитного резонанса, позволяющего определять структуру и концентрацию свободных радикалов, образующихся при окислении, термическом, фотохимическом, радиационном, механическом распаде полимеров, метода ядерного магнитного резонанса и других дало возможность изучить механизм старения и стабилизации полимеров и разработать эффективные методы стабилизации различных классов полимеров. Для многих из них предложены меры комплексной защиты от теплового, термоокислительного, светоозонного, радиационного старения. При этом оценка эффективности противостарителей осуществляется не только по активности в химических реакциях, но и по растворимости в полимере, летучести, термостабильности и другим факторам. Полиэтилен, например, хорошо защищается от термоокислительной деструкции в присутствии небольших количеств (0,01%) фенольных или аминных антиоксидантов, что важно для его переработки. При эксплуатации полиэтилен достаточно стабилен, тогда как полипропилен нуждается в защите от старения при эксплуатации. Здесь более эффективны такие антиоксиданты, как производные фенилендиаминов. Для защиты полиэтиленовых пленок от действия ультрафиолетового света применяют *бис*-фенолы. Весьма важна проблема стабилизации ненасыщенных полимеров (каучуков), где достаточно эффективны аминные противостарители или их сочетание с превентивными антиоксидантами.

При стабилизации поливинилхлорида надо учитывать, что он отщепляет хлористый водород уже при обычных условиях эксплуатации. Этот процесс ускоряется под действием солнечного света, нагревания и сопровождается появлением хрупкости и изменением цвета у изделий из поливинилхлорида. Переработка поливинилхлорида осуществляется при температурах 170—190°C, что требует присутствия термостабилизаторов. Процесс термодеструкции осложняется еще и окислительными реакциями. Поэтому в качестве стабилизаторов в этом случае используют смеси различных веществ (5—6 компонентов): стеараты свинца или кадмия, основные соединения (для поглощения HCl), бензофенолы (защита от ультрафиолетовых лучей), фосфиты (разложение пероксидов). Кроме того, могут вводиться еще вещества, связывающие продукты реакции указанных типов стабилизаторов с HCl и другими веществами.

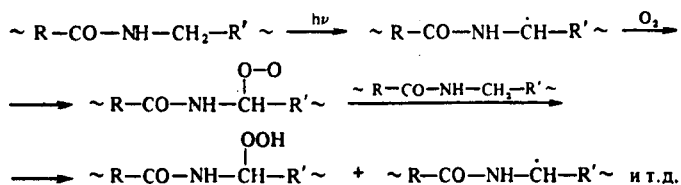
Применяемые в качестве волокнообразующих полимеров гетероцепные полиамиды и полиэфиры, хотя и относительно более ус-

тойчивы к старению, чем углеводородные полимеры, также требуют применения стабилизаторов. Они весьма чувствительны к ультрафиолетовому свету, хотя достаточно термостойки. При термических воздействиях в среде воздуха преобладают реакции деструкции, а в инертной среде — сшивания. Здесь тоже обычно применяют смесь стабилизаторов. Активны диариламины и аминокетоны. Так, ведением в капроновые волокна стабилизатора N, N'-ди-β-нафтил-пара-фенилендиамин

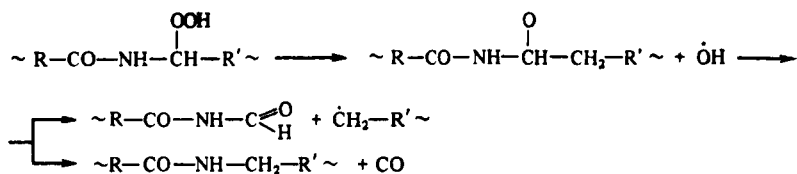


сохраняется их прочность при нагревании (рис. 18.6).

Освещение полиамидных пленок приводит к увеличению их оптической плотности (по сравнению с хранением в темноте). При освещении полиамидов образуются свободные радикалы:

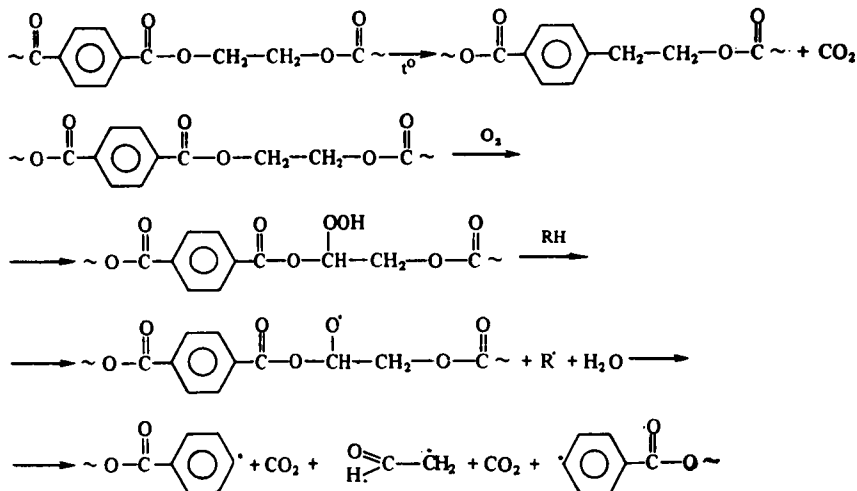


Гидропероксиды распадаются далее, приводя к деструкции макромолекул:



Оксид углерода был обнаружен в продуктах деструкции. Старение полиамидов под действием солнечного света является одной из сложных проблем стабилизации этого класса полимеров.

Значительно более стойкими к солнечному свету являются полиэфиры, а также волокна и пленки из них. Для полиэтилентерефталата (лавсан) более важной является термостойкость. Нагревание лавсан приводит к быстрому снижению молекулярной массы. В процессе переработки (в частности, при получении волокон) протекает термоокислительная деструкция, причем образуются диоксид углерода, вода, формальдегид, уксусный альдегид:



Для стабилизации применяют антиоксиданты, обрывающие окислительные цепи (*бис*-фенолы, ароматические амины).

Как видно из приведенных примеров, проблема стабилизации полимеров является весьма сложной и многоплановой.

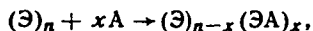
Таким образом, окисление полимеров молекулярным кислородом — одна из самых распространенных химических реакций, которая является причиной старения полимеров и выхода из строя изделий. Окисление ускоряется под действием ряда химических реагентов и физических факторов, особенно тепловых воздействий. Процесс окисления протекает по механизму цепных свободнорадикальных реакций с вырожденным разветвлением. Механизм и кинетический анализ процесса термоокислительной деструкции полимеров показывают влияние химической природы полимера на его стойкость к этим воздействиям. Стабилизация полимеров от окислительной деструкции основана на подавлении реакционных центров, образующихся на начальных стадиях реакции полимера с кислородом, замедлении или полном прекращении дальнейшего развития процесса окислительной деструкции. Это достигается введением ингибиторов и замедлителей реакций полимеров с кислородом, причем одни ингибиторы обрывают цепные реакции, другие предотвращают распад первичных продуктов взаимодействия полимерных макромолекул с кислородом на свободные радикалы. Сочетание ингибиторов этих двух классов позволяет реализовать эффект синергизма их действия, приводящий к резкому увеличению времени до начала цепного процесса окисления (индукционного периода).

ГЛАВА 19

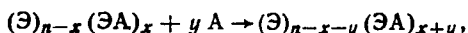
Возможности химической модификации полимеров

В данной главе будут рассмотрены реакции полимеров, связанные с изменением структуры их макромолекул, присоединением низкомолекулярных реагентов и показаны возможности получения новых свойств в материалах на основе промышленных полимеров массового применения.

Как уже указывалось, реакционная способность функциональной группы в макромолекуле такая же, как реакционная способность соответствующей функциональной группы низкомолекулярного соединения. Для реализации равной реакционной способности необходимо, по крайней мере, чтобы реакция была гомогенна, протекала в жидкой среде, а исходные, промежуточные и конечные продукты были в этой среде растворимы. Однако на практике выполнить эти условия довольно трудно и поэтому реакцию низкомолекулярного соединения с полимером можно представить как протекающую через ряд последовательных стадий. Для одной макромолекулы эти стадии можно схематически изобразить следующим образом:



где Э — элементарное звено макромолекулы полимера, функциональная группа которого способна реагировать с функциональной группой низкомолекулярного соединения А:



причем $x + y < n$. В этой связи степень превращения реакционноспособных групп у разных макромолекул полимера неодинакова, а состав продуктов реакции неоднороден. Конечные или промежуточные продукты реакции могут иметь разные конформации макромолекул, уменьшать или совсем терять растворимость в реакционной среде. В результате принцип равной реакционной способности будет нарушаться. Этому же способствуют и проявления конформационных, надмолекулярных и других эффектов, степень влияния которых на характер протекания данной реакции может изменяться по ее ходу. Полное протекание реакции по схеме $(\text{Э})_n + nA \rightarrow (\text{ЭА})_n$ достигается в редких случаях по этим причинам, а также из-за изменений диффузии и растворимости реагентов в реакционной среде.

Обычно в разбавленных растворах полимеров (концентрация не более 0,5%) реакция протекает гомогенно (если, конечно, низкомолекулярный реагент тоже растворим в этом растворителе). Большое значение здесь имеет конформация макромолекулы, которая в таких растворах обычно имеет форму клубка. Она существенно влияет на возможность проникновения низкомолекулярного компонента вглубь этого клубка и таким образом на глубину реакции.

В растворах большей концентрации (начиная с 1% и выше) образуются вторичные надмолекулярные образования, называемые часто ассоциатами макромолекул. Реакция может приобрести гетерогенный характер, причем наружные макромолекулы в ассоциатах реагируют в первую очередь, а дальнейшее проникновение низкомолекулярного реагента внутрь ассоциата может оказаться затрудненным. Наличие в ассоциате ориентированных участков усиливает эти затруднения. По этим причинам в концентрированных растворах полимеров химические реакции с низкомолекулярными реагентами протекают медленнее и до меньших степеней превращения. Продукт реакции неоднороден по молекулярному составу (см. пример на рис. 19.1).

Глубина реакции присоединения тиобензойной кислоты к полиизопрену по его двойным связям зависит от концентрации растворов последнего: в разбавленных растворах (менее 0,3%) глубина реакции выше, чем в более концентрированных (0,5—1,0%). Аналогичным образом проявляются надмолекулярные эффекты при рассмотренном ранее (рис. 14.1) процессе хлорирования полиэтилена.

Еще большей неоднородностью характеризуются реакции, протекающие в массе полимеров. Столкновения реакционноспособных функциональных групп макромолекулы с низкомолекулярным реагентом происходят в результате теплового движения отдельных ее сегментов. Эта скорость существенно меньше, чем скорость теплового движения малых молекул низкомолекулярного вещества, однако общая скорость реакции может возрасти по сравнению со скоростью взаимодействия соответствующих функциональных групп у низкомолекулярных соединений. Меньшая скорость теплового движения сегментов макромолекул компенсируется увеличением времени пребывания реакционноспособных групп в «клетке» реакционного пространства. Этот «эффект клетки» заметно проявляется при свободнорадикальных реакциях: концентрация свободных радикалов при распаде низкомолекулярных соединений в полимерной матрице выше концентрации этих же радикалов при распаде самого низкомолекулярного соединения [4, 13, 15].

Еще более сложны реакции между макромолекулами, содержащими разные функциональные группы, способные химически реагировать друг с другом. Эти реакции могут завершаться образованием новых функциональных групп у исходных макромолекул, кото-

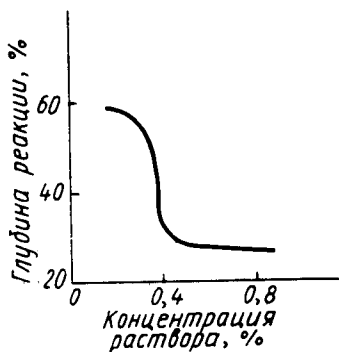


Рис. 19.1. Изменение глубины реакции присоединения тиобензойной кислоты к *цис*-1,4-полиизопрену в зависимости от концентрации его растворов

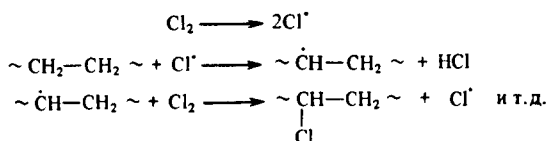
рые остаются линейными, или могут приводить к образованию химических поперечных связей между исходными линейными макромолекулами. Характерны для полимеров реакции межцепного обмена, которые влияют на кинетику и механизм не только процессов химических превращений макромолекул, но и их образования [5].

19.1. Галогенирование полимеров

Галогенсодержащие полимеры имеют большое значение в практике, так как позволяют готовить достаточно термостойкие и стойкие к агрессивным средам материалы и изделия из них. Наиболее распространены хлорсодержащие полимеры, среди которых один из самых массовых — поливинилхлорид, получается полимеризацией винилхлорида. Другим представителем хлорсодержащих полимеров, получаемым в процессе синтеза, является полихлоропрен — один из самых стойких к действию различных агрессивных сред эластомеров. Остальные хлорсодержащие полимеры (хлорированный и хлорсульфированный полиэтилен, хлорбутилкаучук, хлорированный полихлоропрен, хлоркаучук и др.) получают реакцией хлорирования соответствующих углеводородных полимеров, т. е. путем химической модификации.

Хлорирование полиэтилена, осуществляемое в темноте и в отсутствие инициатора, проходит при 150°C, т. е. выше температуры его размягчения. Чаще хлорирование проводят в растворе или водной суспензии полиэтилена, когда температура может быть снижена и однородность конечного продукта возрастает.

Хлорирование при действии молекулярного хлора рассматривается обычно как цепной радикальный процесс [15]:

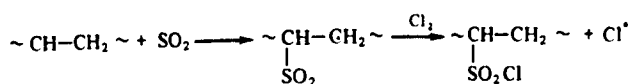


Иницирование осуществляется в присутствии инициаторов радикальных реакций, при облучении УФ- или γ-излучением.

В зависимости от общего содержания хлора в хлорированном полиэтилене свойства его существенно различаются (табл. 19.1). Как видно, диапазон изменения основных физических характеристик хлорированного полиэтилена весьма широк и зависит от степени хлорирования.

Для полиэтилена получила широкое распространение реакция хлорсульфирования, осуществляемая обработкой раствора полиэтилена смесью газообразных хлора и диоксида серы. Итоговый про-

дукт содержит обычно 27% хлора и 1,5% серы. Реакция с диоксидом серы также протекает по свободнорадикальному механизму:



Этот полимер способен легко образовывать сетчатые структуры при проведении реакций сшивания по хлорсульфогруппам оксидами металлов, диаминами и другими соединениями.

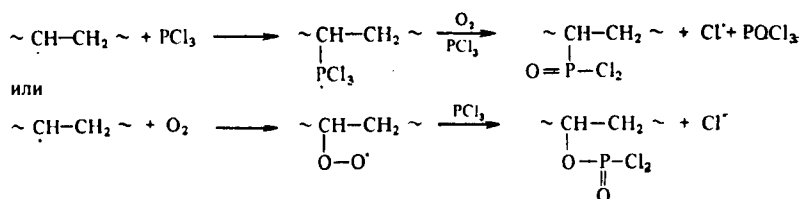
Т а б л и ц а 19.1. Характеристика хлорированного полиэтилена [15]

Содержание хлора, мас. доли, %	Температура хрупкости, °C	Температура размягчения, °C	Свойства
2		82	
8		69	
25		< 20	Каучукоподобный
40		~ 20	Мягкий, вязкий
45	-20	30	Кожеподобный
54	+20	52	Жесткий
60	+40	67	Хрупкий

Хлорирование полипропилена и полиизобутилена сопровождается сильной деструкцией полимера, поэтому промышленного значения оно не получило.

Хлорирование поливинилхлорида для получения агрессивостойких покрытий, повышения адгезии к полярным субстратам проводят обычно теми же способами, что и полиэтилена. Содержание хлора составляет обычно около 66%. В структуре хлорированного поливинилхлорида преобладают блоки симметричного дихлорэтилена.

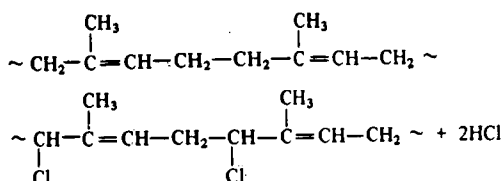
Среди других приемов введения хлора в макромолекулы насыщенных углеводородных полимеров можно указать реакцию фосфорилирования [15]. Она осуществляется взаимодействием полиэтилена с трихлоридом фосфора и кислородом при комнатной температуре и протекает по свободнорадикальному механизму:



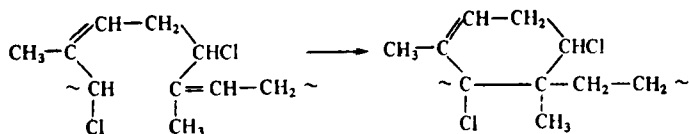
Галогенирование ненасыщенных углеводородных полимеров (полиизопрен, полибутадиен, полихлоропрен) также протекает по-разному в зависимости от химической природы исходного полимера. Наиболее простое взаимодействие путем присоединения галогена к двойной связи полидиенов имеет место лишь при строгом соблюдении ряда условий реакции. Обычно наряду с присоединением происходит и реакция замещения водорода, а также образование циклических структур (внутримолекулярные превращения) и сшивания (межмакромолекулярные реакции).

Реакция замещения водорода у α -метиленовых групп с образованием хлористого водорода наиболее ярко выражена при хлорировании полиизопрена. Одновременно происходит и образование циклических структур из линейных макромолекул. Все это в совокупности приводит к резкому изменению физико-механических и химических свойств конечных продуктов.

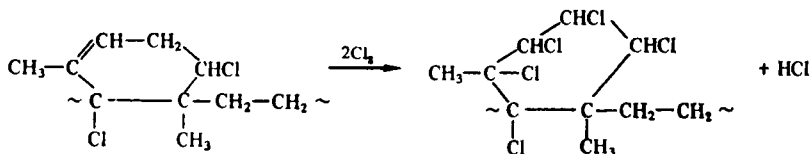
При пропускании газообразного хлора в раствор полиизопрена в тетрахлориде углерода при комнатной температуре или при температуре не выше 80°C протекают следующие реакции. Вначале идет реакция замещения водорода в α -метиленовой по отношению к двойной связи группе:



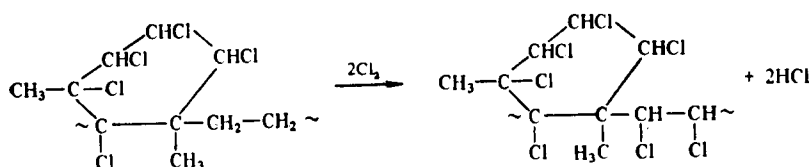
Вследствие гибкости макромолекул полиизопрена после связывания 35% хлора развивается реакция образования циклических структур:



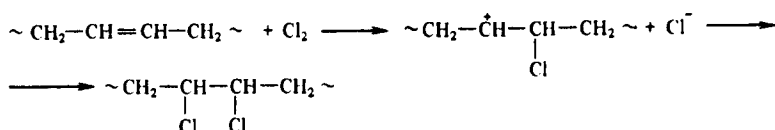
Затем идет реакция хлора с образовавшимися циклами и происходит замещение водорода в оставшейся метиленовой группе в цикле и присоединение его к двойной связи:



На последней стадии происходит реакция замещения у оставшихся двух метиленовых групп вне цикла:



При хлорировании в аналогичных условиях полибутадиена циклизации практически нет, а наблюдается *транс*-присоединение хлора, которое сопровождается сшиванием макромолекул и образованием сетчатой структуры:



Образующийся промежуточный карбкатион может реагировать с двойной связью другой макромолекулы полибутадиена, что и приведет к образованию поперечной химической связи между макромолекулами, а в целом к образованию сетчатой структуры:



Далее этот карбкатион либо присоединит анион хлора, либо прореагирует с двойной связью третьей макромолекулы, связав ее в сетку.

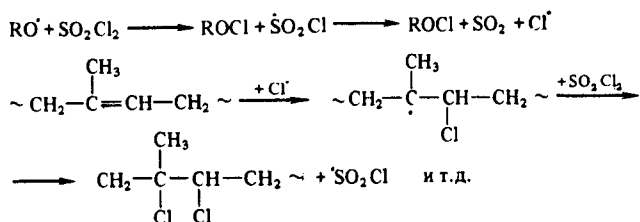
Хлорированный полиизопрен, сохраняющий линейную, но циклизованную структуру макромолекул, остается растворимым во многих растворителях полиизопрена. Он является твердым до 70°C, кристаллизуется при растяжении, обладает хорошей адгезией к полярным поверхностям, коррозионной стойкостью, клеящей способностью.

Хлорирование полихлоропрена до содержания 68% хлора позволяет получать высококачественные клеи для крепления резин к металлам.

Хлорирование применяется также для модификации малоненасыщенных сополимерных эластомеров (бутилкаучук, тройной этилен-пропилен-диеновый эластомер), что позволяет улучшить прие-

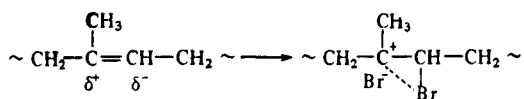
мы их вулканизации, повысить химическую стойкость и другие свойства.

Дихлорид полиизопрена может быть получен взаимодействием полиизопрена с хлористым сульфуром (SO_2Cl_2) в присутствии радикальных инициаторов:



Этот продукт более стабилен (не выделяет хлора) по сравнению с хлоркаучуком, полученным по вышеописанной реакции полиизопрена в растворе с газообразным хлором.

Реакция ненасыщенных полимеров с бромом используется для количественного определения в них двойных связей. При бромировании полиизопрена также возможно протекание реакций циклизации. На начальной стадии реакция с бромом протекает по механизму электрофильного присоединения по двойной связи. Положительный индукционный эффект метильной группы вызывает поляризацию двойной связи. Одновременно происходит поляризация молекулы брома с последующим сближением разноразряженных атомов у двойной связи и брома:

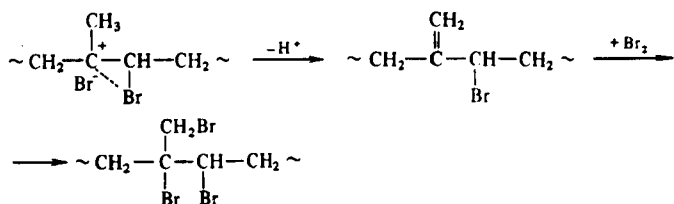


Образуется несимметричный бромоний-ион, присоединение к которому отрицательно заряженного иона брома ведет к образованию

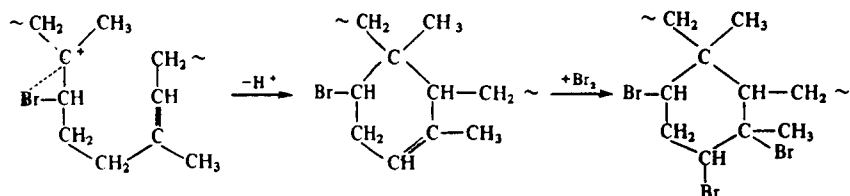
транс-дибромид $\sim \text{CH}_2 - \overset{\text{H}_3\text{C}}{\underset{\text{Br}}{\text{C}}} - \overset{\text{Br}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 \sim$ как основного продукта реак-

ции.

Однако возможны и два других направления превращения бромоний-иона. Он может отщеплять протон метильной группы, и образующиеся экзометиленовые группы могут присоединять к себе бром:



Бромоний-ион может перегруппировываться в псевдоциклический ион, который стабилизируется, образуя шестичленный цикл в результате депротонизации:

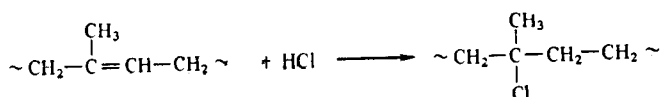


Циклизация и замещение при комнатной температуре протекают в незначительной степени, а при охлаждении льдом эти реакции вообще не идут, и бром количественно присоединяется по двойным связям.

Реакция бромирования применяется для модификации бутилкаучука (реагируют его изопреновые звенья) с целью облегчения его вулканизации, увеличения адгезии к металлам. Бромирование применяют также для поверхностной модификации резиновых изделий с целью увеличения их стойкости к агрессивным средам, к окислению.

19.2. Примеры реакций присоединения у ненасыщенных полимеров

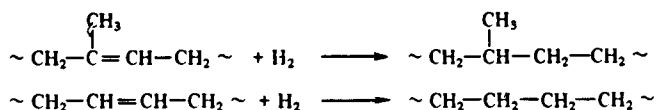
Реакция присоединения хлористого водорода по двойным связям происходит при его пропускании в раствор полидиенов. В отсутствие свободнорадикальных инициаторов реакция идет по правилу Марковникова:



и протекает по ионному механизму; ее скорость возрастает с увеличением способности растворителей к поляризации хлористого водорода (например, в дихлорэтано скорость значительно выше, чем в бензоле или циклогексане). Свойства гидрохлорида полиизопрена зависят от степени гидрохлорирования, т. е. от количества связанного хлора. При содержании до 30% присоединенного хлора продукт имеет аморфную структуру, а выше — образуется кристаллическая фаза, что определяется по характеру рентгенограмм гидрохлорида. При нагревании выше 100°C кристаллические структуры разрушаются. Присоединение хлористого водорода к полибутадиену происходит с меньшей скоростью и до меньших степеней присоединения.

Реакция гидрирования ненасыщенных полимеров протекает при обработке их водородом в присутствии металлического никеля, кобальта и других металлов в качестве катализаторов при 270°C и давлении 3 МПа.

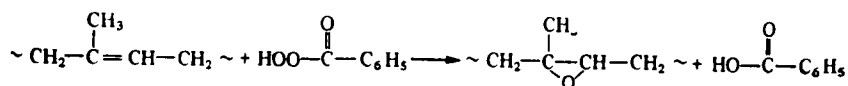
Схема реакции гидрирования следующая:



В некоторых случаях процесс сопровождается образованием циклических структур в полимерах. Гидрированный полиизопрен высокоэластичен, но при температурах более высоких, чем исходный полиизопрен. По структуре гидрированный полиизопрен в отсутствие побочных процессов (циклизация) представляет собой чередующийся сополимер этилена и пропилена с равным содержанием звеньев обоих мономеров в макромолекулярных цепях. Гидрированный полиизопрен, полученный из *цис*-1,4-полимера и *транс*-1,4-полиизопрена, обладает одинаковой структурой и свойствами, так как после насыщения двойных связей возможность существования *цис*- и *транс*-изомеров исчезает.

Гидрирование полибутадиенов приводит к получению полиэтилена. В связи с большей доступностью и меньшей стоимостью олефинов (этилен, пропилен) гидрированные полидиены имеют ограниченное практическое применение.

При взаимодействии полидиенов с надкислотами происходит их эпоксидирование:

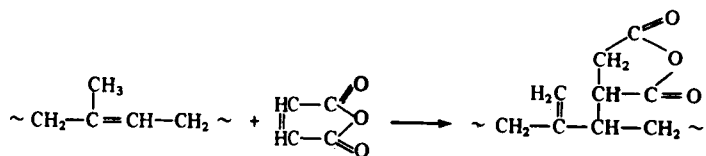


Скорость эпоксидирования в ходе реакции уменьшается, так как эпоксидные группы уменьшают реакционную способность соседних

двойных связей (проявление «эффекта соседа»). По данным ЯМР, в структуре эпоксицированного полиизопрена эпоксидные группы расположены в основном между двумя непрореагировавшими двойными связями. Для этой реакции определены также кинетические константы скорости, которые зависят от состояния макромолекул в растворе полиизопрена. Так, они возрастают при переходе макромолекул от состояния изолированных клубков к более выпрямленным конформациям при росте концентрации полимера в растворе. Это связано с большей доступностью звеньев макромолекул для взаимодействия с низкомолекулярной надкислотой.

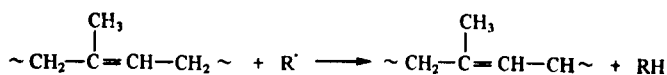
Эпоксицированные полимеры являются химически реакционно-способными веществами и могут использоваться для проведения дальнейшей их модификации. Так, при их реакции с ароматическими аминами получают привитые антиоксиданты, способствующие лучшей стабилизации полимеров, чем их соответствующие низкомолекулярные аналоги. Сами эпоксицированные полимеры обладают повышенной адгезией к металлам и другим полярным поверхностям, что позволяет применять их в качестве покрытий и клеевых композиций.

Интересным способом модификации полимеров является их взаимодействие с ненасыщенными низкомолекулярными соединениями. Например, реакция полидиенов с малеиновым ангидридом и малеимидом. Симметрично замещенные производные этилена сами практически не полимеризуются, но могут присоединяться к свободным радикалам или двойным связям. В соответствии с этим реакция полидиенов, например, с малеиновым ангидридом протекает по двум механизмам. При температурах выше 180°C имеет место термическое присоединение по следующей схеме:

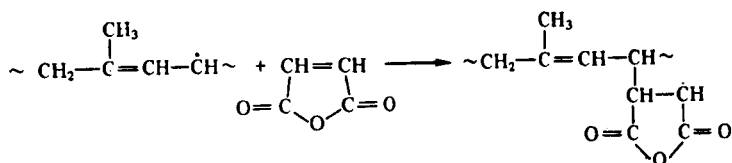


Разрыв и образование новых связей происходят в одном элементарном акте при синхронном переносе электронов. Структура продукта присоединения подтверждается спектрами ЯМР.

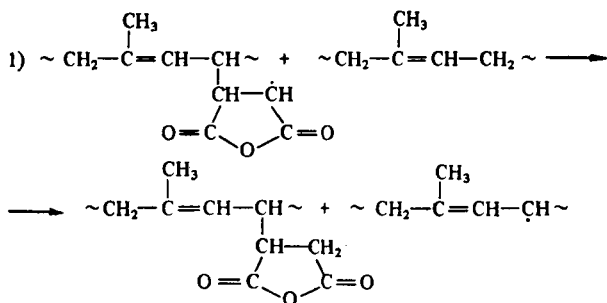
По-иному протекает реакция в присутствии радикальных инициаторов. Радикал инициатора, образующийся при значительно более низких температурах (100°C и ниже), отрывает водород от α-метиленовых групп полидиенов:



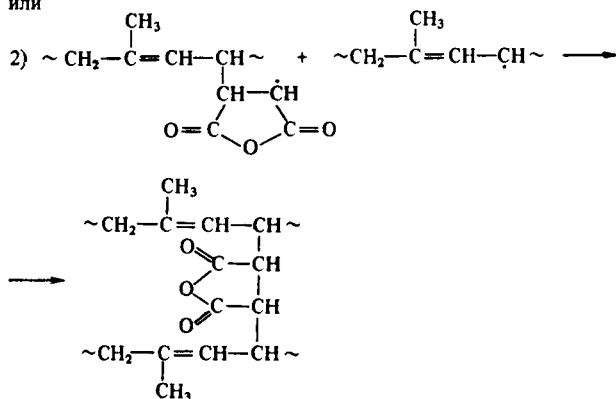
Полимерный радикал реагирует с молекулой малеинового ангидрида, который склонен присоединяться к свободным радикалам:



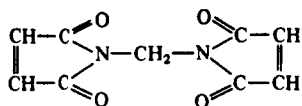
Продукт присоединения имеет характер свободного радикала и может оторвать водород от другой молекулы полидиена либо рекомбинировать с полимерным радикалом. В последнем случае возникнет поперечная химическая связь между двумя макромолекулами:



или



Реакция сшивания более вероятна при использовании низкомолекулярных соединений с двумя малеиновыми фрагментами в молекуле, например *бис*-малеимидами:



Такие соединения применяются для вулканизации каучуков.

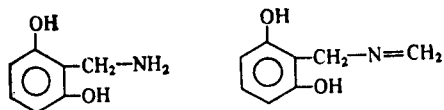
Реакция образования сетчатых структур может протекать также при механохимическом процессе, когда эластомер смешивается с малеиновыми производными механически при низких температурах (механокрекинг и механосинтез).

Цис-1,4-полидиены более реакционноспособны по отношению к малеиновому ангидриду в радикальной реакции, чем *транс*-изомеры, что видно из следующих данных:

Тип полимера	Число присоединившихся молекул малеинового ангидрида на 100 звеньев мономера в реакции	
	радикальной	термической
<i>Цис</i> -1,4-полиизопрен	14	9
<i>Транс</i> -1,4-полиизопрен	7	8
<i>Цис</i> -1,4-полибутадиен	12	5

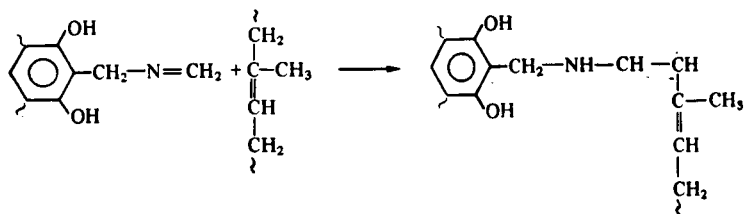
Реакционноспособные ангидридные группы могут взаимодействовать с аминами, оксидами металлов, что позволяет осуществлять дальнейшую модификацию или сшивание полимерных продуктов реакции с малеиновым ангидридом. Подобно эпоксицированным полимерам, они обладают повышенной полярностью, а следовательно, более высокой когезионной прочностью, большей адгезией к полярным субстратам.

Среди реакций модификации полимеров следует остановиться на их взаимодействии с аминосоединениями и двухатомными фенолами. Так, при прогреве фенолов с гексаметилентетрамином протекают реакции конденсации с образованием активных промежуточных соединений типа

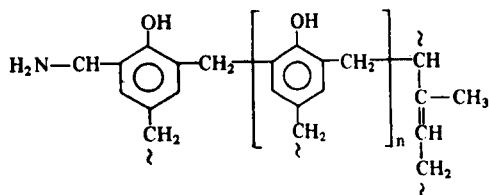


После дальнейшей конденсации этих соединений образуются более сложные продукты олигомерной природы, которые присоеди-

няются к макромолекулам полимеров с образованием на них реакционноспособных фрагментов («подвесков»):



Такие олигомерные фрагменты на макромолекулах могут содержать на концах активные аминогруппы, способные к реакциям друг с другом или с макромолекулами полидиенов:

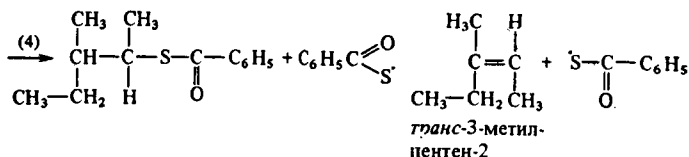


При этом частично протекают реакции сшивания полимера, что вместе с образованием продуктов конденсации в полимерной матрице ведет к росту прочности, например, сырых резиновых смесей и вулканизатов или увеличению прочности связи модифицированного неполярного полимера с полярными волокнами. Последнее крайне важно для устойчивой и длительной эксплуатации полимертканственных композиционных материалов (шины, транспортные ленты, ремни, рукава и другие изделия). Это направление модификации полимеров разработано в СССР в содружестве вузов с промышленностью и в настоящее время широко используется, в частности, для модификации композиций на основе синтетических эластомеров (модификаторы РУ-1, АРУ, алрафор и др.), часть из которых запатентована в развитых капиталистических странах.

19.3. Изомерные превращения при химических реакциях полимеров

Некоторые химические реакции сопровождаются изменением конфигурации основной цепи полимеров, перемещением функциональных групп, т. е. изомеризацией полимеров. Для ненасыщенных полимеров сюда относятся переходы *цис*-структуры в *транс*- в 1,4-полидиенах, перемещение двойных связей вдоль цепи макро-

Рассмотрим, как протекает *цис-транс*-изомеризация у низкомолекулярных соединений. Такое соединение, как 3-метилпентен-2, моделирует элементарное звено полиизопрена. На примере реакции с тиобензойной кислотой изомеризация этого низкомолекулярного соединения происходит по следующей схеме:



При нагревании полиизопрена с диоксидом серы при 140°C получается продукт с равновесным соотношением *цис*- и *транс*-структур в макромолекулах, что определено по изменению интенсив-

ности полос 1145 и 1125 см^{-1} в ИК-спектрах продуктов (рис. 19.2). Изомеризация приводит к снижению механических свойств полимеров, так как они наиболее высоки для чистых изомерных форм. Для полидиенов это связано с затруднениями ориентационной

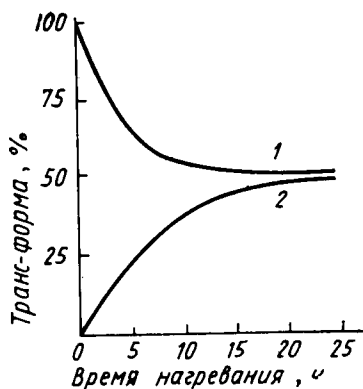


Рис. 19.2. Изомеризация *транс*-1,4-полиизопрена (гуттаперча) — 1 и *цис*-1,4-1,4-полиизопрена (натуральный каучук) — 2 при 140°C под действием диоксида серы

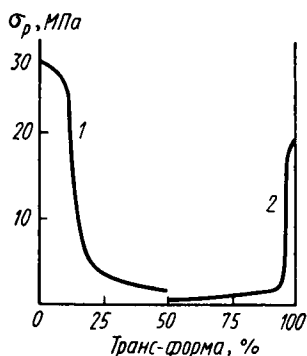
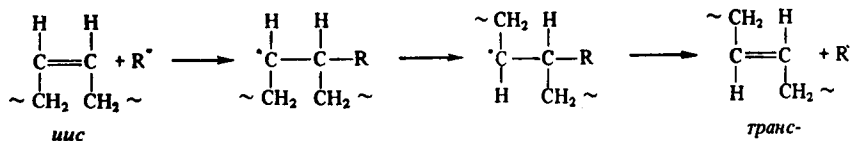
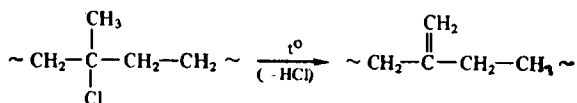


Рис. 19.3. Влияние изомеризации *цис*-1,4-полиизопрена (1) и *транс*-1,4-полиизопрена (2) на их прочность

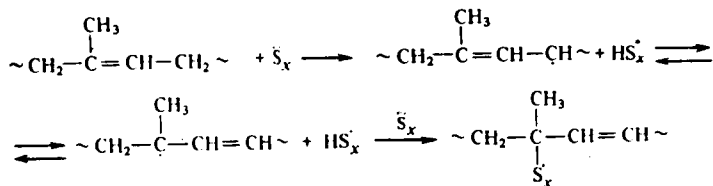
кристаллизации при деформации растяжения (рис. 19.3). Такие процессы наблюдаются в реакциях серной вулканизации каучуков, при некоторых радикальных и катионных реакциях. В основном происходит переход из *цис*-конфигурации в *транс*-, так как последняя более энергетически выгодна. Радикальную реакцию изомеризации *цис*-1,4-полибутадиена в *транс*-структуру можно представить следующей схемой:



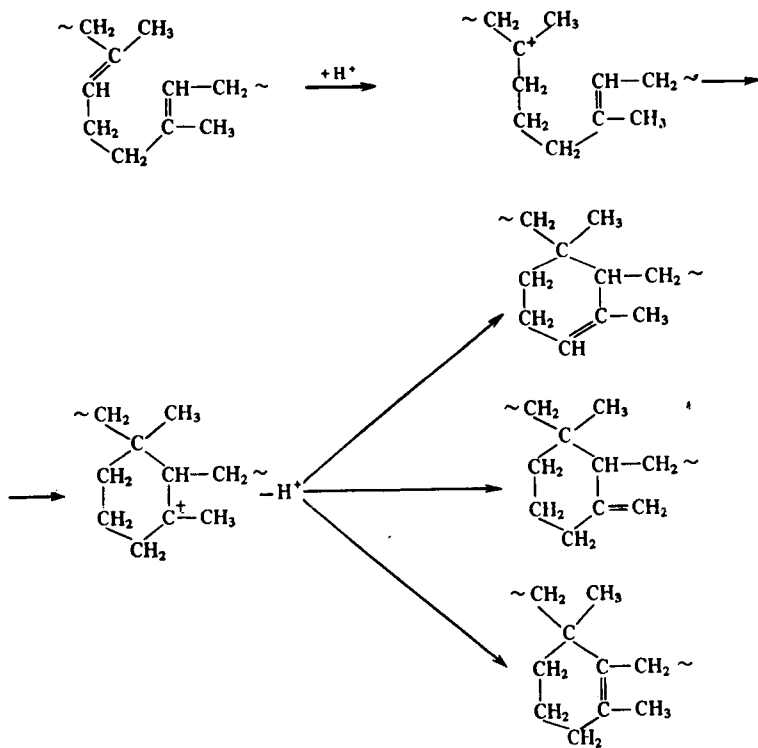
Изомеризация, связанная с перемещением двойных связей, происходит, например, при нагревании гидрохлорида полиизопрена с органическими основаниями или в вакууме:



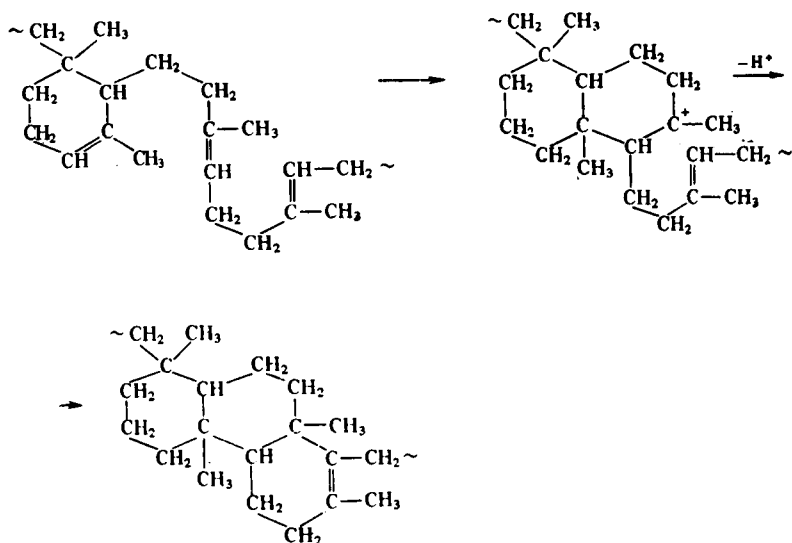
Образование винилиденной группы подтверждается данными ИК-спектроскопии. Другой тип миграции двойной связи возможен при действии полисульфидного бирадикала на полидиеновую цепь:



Ранее, при рассмотрении некоторых реакций полиакрилонитрила, полиизопрена, указывалось на образование в них циклических структур как пример внутримолекулярных превращений полимеров. Интенсивная циклизация полидиенов происходит при нагревании их в присутствии протонных и апротонных кислот, т. е. при развитии реакций катионного типа. На примере полиизопрена эти реакции идут следующим образом:



Стадия присоединения протона необратима, так как скорость образования цикла из карбониевого иона больше скорости депротонизации. Поэтому процессы *цис*—*транс*-изомеризации под действием протона не протекают. Показанные на схемах моноциклические структуры не очень сильно влияют на подвижность соседних сегментов макромолекулы, т. е. высокоэластичность сохраняется. С увеличением степени циклизации моноциклические структуры переходят в полициклические:



В этом случае эластичность резко уменьшается из-за ограничения свободы вращения в циклизированных участках макромолекул.

Циклокаучук представляет собой твердое вещество, переходящее в пластичное состояние около 100°C . Вследствие протекающей одновременно деструкции молекулярная масса циклокаучука снижается до 3000—4000. Такие продукты применяются при изготовлении химически стойких покрытий и типографских быстро-сохнувших красок.

Итак, рассмотренные примеры некоторых реакций химической модификации полимеров показывают широкие возможности изменения химической природы полимеров и создания на их основе материалов с новыми свойствами. При проведении таких реакций необходимо учитывать специфику полимерного состояния и иметь в виду, что неполное превращение реагирующих групп макромолекул является правилом в макромолекулярных реакциях, что приводит к получению конечных продуктов, неоднородных по мо-

лекулярному составу. На примерах галогенирования насыщенных и ненасыщенных углеводородных полимеров видно, как существенно меняются структура макромолекул и основные физические и механические свойства полиэтилена, полиизопрена и других полимеров. Полимеры с двойными связями в главной цепи макромолекулы способны к реакциям присоединения по ним, что используется при гидрохлорировании, гидрировании, эпексидировании, в реакциях присоединения низкомолекулярных соединений с двойными связями (малеиновый ангидрид, малеимиды). Большие возможности модификации свойств полимеров, в том числе для создания композиционных материалов на их основе, открываются благодаря реакциям ненасыщенных эластомеров с азотсодержащими соединениями, двухатомными фенолами.

ГЛАВА 20

Межмакромолекулярные реакции полимеров. Формирование сетчатых структур

Среди химических реакций полимеров реакции между разными макромолекулами занимают особое место. Полимераналогичные и внутримолекулярные реакции хотя и могут в сильной степени изменять химическую природу полимеров (введение новых функциональных групп, деструкция макромолекул, образование циклических структур), но при этом остается неизменной индивидуальность макромолекулы. Это значит, что полимер сохраняет способность растворяться (хотя природа растворителя может измениться), способность к пластическим деформациям и течению при повышенных температурах или механических напряжениях. Если же между собой реагируют разные макромолекулы — по функциональным группам или через посредство би- и более функциональных низкомолекулярных веществ, — то возникают химические связи в структурах между разными макромолекулами. В результате создается новая система связанных друг с другом химически макромолекул, которые теряют способность растворяться и необратимо проскальзывать друг относительно друга, т. е. теряют способность к необратимым пластическим деформациям. Как правило, в образовавшихся при этом сетчатых структурах резко улучшаются механические свойства.

20.1. Общие сведения и классификация

Межмакромолекулярные реакции могут приводить к образованию сетчатых структур за счет соединения исходных линейных или разветвленных макромолекул полимеров. Они могут протекать по двум направлениям: 1) реакции функциональных групп разных макромолекул друг с другом с образованием устойчивых

химических связей между макромолекулами; 2) реакции низкомолекулярных веществ с реакционноспособными по отношению к ним участками разных макромолекул полимера. И в том, и в другом случае могут протекать подобные реакции внутри одной макромолекулы, что приводит к образованию циклов в макромолекулах, сильно меняющих структуру и основные свойства как исходных макромолекул, так и сеток на их основе. Существует несколько теоретических подходов к описанию этих явлений и количественного учета образования циклов и сетчатых структур при химических реакциях в полимерах.

Сетчатые структуры в полимерах могут образовываться и по принципиально иному пути, без предварительного получения несвязанных друг с другом макромолекул. Этот путь заключается в образовании разветвленных, а затем сетчатых структур при ступенчатых реакциях синтеза полимеров из мономеров или олигомеров с концевыми функциональными группами при их содержании не менее трех хотя бы в одной из реагирующих молекул мономера или олигомера. Получающиеся при этом сетчатые структуры, как правило, являются более совершенными и лучше описываемыми количественно по сравнению с сетками, образующимися при соединении друг с другом (сшивании) макромолекул полимера.

Сетка может образоваться и из олигомеров с концевыми двойными связями по цепной реакции, но структура ее будет менее совершенной.

Принципиальная разница между этими путями формирования сетчатых структур состоит в том, что при их образовании из исходных молекул полимера мы имеем дело с превращением полимера одного качества в другое: исходный полимер характеризуется определенными механическими и другими свойствами и до образования в нем сетчатой структуры. Последняя качественно изменяет этот комплекс свойств, повышая механические показатели, устойчивость к повышенным температурам, действию растворителей, агрессивных сред и др.

Если же сетчатая структура формируется из исходных молекул мономеров (например, фенолформальдегидные, глифталевые смолы) или олигомеров (например, полиэфируретаны, полиэфиракрилаты), то превращение мономеров или олигомеров в полимеры сетчатой структуры осуществляется, минуя стадию образования из них линейных макромолекул полимера. Таким образом, в этом случае происходит превращение исходных низкомолекулярных веществ, не имеющих каких-либо существенно ценных механических свойств, сразу в полимерные сетчатые структуры с высокими механическими и другими свойствами. В соответствии с этими различиями технологические процессы изготовления изделий, где требуется применение полимеров сетчатой структуры, также принципиально различаются для изделий, изго-

тавливаемых путем сшивания полимерных макромолекул и путем химических реакций концевых групп мономерных или олигомерных молекул.

Дальнейшее рассмотрение межмакромолекулярных реакций полимеров и формирования сетчатых полимерных структур целесообразно провести отдельно по каждому из двух указанных путей формирования этих структур.

Реакции сшивания исходных макромолекул полимеров можно разделить на следующие основные типы:

1) реакции функциональных групп исходных макромолекул друг с другом и реакции низкомолекулярных реагентов, содержащих функциональные группы, по функциональным группам, расположенным вдоль макромолекулярных цепей;

2) сшивание насыщенных и ненасыщенных полимеров пероксидами и излучениями высоких энергий (пероксидное и радиационное сшивание);

3) сшивание ненасыщенных эластомеров серой и ускорителями (вулканизация).

Реакции формирования сетчатых структур из мономеров и олигомеров с концевыми функциональными группами можно разделить следующим образом:

1) олигомеры или момеры с двумя, тремя и более функциональными группами и, соответственно, поли- или би-функциональное низкомолекулярное соединение; эти реакции протекают по механизму ступенчатого синтеза, но вследствие образования сетчатых структур реакция становится необратимой, является неравновесной или равновесие сильно смещено в сторону образования конечного продукта (сетчатый полимер);

2) пространственная полимеризация олигомеров с концевыми двойными связями, раскрытие которых при облучении или по реакции с пероксидами приводит к образованию единой сетчатой структуры.

В первом случае речь идет о конденсационноспособных олигомерах или момерах, во втором — о полимеризационноспособных олигомерах.

Предложенная классификация межмакромолекулярных реакций, приводящих к формированию сетчатых структур в полимерах, не является исчерпывающей, однако охватывает основные направления образования полимерных сетчатых структур.

20.2. Основные параметры и характеристики сетчатых структур в полимерах

Сетчатые структуры отличаются от несвязанных между собой химическими связями макромолекул полимеров прежде всего отсутствием способности к необратимым перемещениям при действии теплоты, механических напряжений, растворителей. Если по-

лимерные макромолекулы построены регулярно, то они способны образовывать кристаллические структуры. Последние могут придавать те же свойства полимерам, т. е. выполнять роль своеобразных участков связывания многих макромолекул в устойчивые образования, что повышает стойкость полимеров к действию повышенных температур, механических напряжений, растворителей. Однако при длительном действии этих факторов кристаллические структуры разрушаются и полимер снова приобретает способность к необратимым деформациям. В сетчатых же структурах такая способность может появиться лишь при химическом распаде поперечных связей или макромолекулярных цепей, т. е. предел эксплуатационной устойчивости полимера возрастает до температур его химического разложения. В этом состоит принципиальное отличие сетки химических связей в структуре полимера от флуктуационной сетки физических связей между макромолекулами (см. ч. 2).

Рассмотрим теперь структурные характеристики сетчатого полимера, образованного путем сшивания его исходных линейных изолированных макромолекул. Участок соединения макромолекул поперечными химическими связями называется *узлом сетки* или *поперечной связью*. Каждый узел оканчивается двумя сшитыми звеньями двух разных макромолекул полимера. Если размер поперечной связи совпадает с размером элементарного звена макромолекулы полимера, т. е. проявляет себя как жесткое структурное образование, то понятия узла сетки и поперечной связи совпадают. Если же поперечная связь по размеру существенно больше размера элементарного звена и сегмента, то узлами сетки называются сшитые звенья, т. е. число узлов вдвое больше числа поперечных связей.

Определяющей характеристикой сетчатой структуры полимера является молекулярная масса, или размер участка цепи между двумя сшитыми звеньями (узлами). От размера этих участков зависит проявление свойств индивидуальных макромолекул в сетчатой структуре полимера. Если эти участки значительно больше размеров сегмента макромолекулы, то сетчатый полимер сохранит, в принципе, основные свойства, присущие исходному полимеру (например, высокоэластичность, химическая реакционная способность). Такой сетчатый полимер будет ограниченно набухать в характерных для исходного полимера растворителях. Если же размер участка цепи между сшитыми звеньями (узлами) близок к размеру сегмента или меньше его, то свойства исходного полимера существенно изменяются: резко падает гибкость цепи, а, следовательно, уменьшаются высокоэластические свойства, снижается или теряется совсем способность к набуханию в растворителях данного полимера.

Существенную роль в проявлении механических свойств сетчатого полимера играют не вошедшие в сетку концевые участки

исходных макромолекул, так называемые *свободные концы* сетки (см. рис. 1, а, с. 9). При деформировании сетки они не несут нагрузки и являются как бы разбавителем в сетчатой структуре, повышая ее дефектность и снижая уровень механических свойств.

Связь между указанными параметрами сетчатой структуры полимеров может быть описана следующими зависимостями. *Индекс сшивания* представляет собой величину $\gamma = M_0/M_c$, где M_0 — исходная средняя молекулярная масса полимера в момент его сшивания; M_c — средняя молекулярная масса отрезка между сшитыми звеньями (узлами сетки). Таким образом, индекс сшивания является величиной, показывающей, сколько сшитых звеньев приходится на одну среднестатистическую макромолекулу сшиваемого полимера.

Если полагать, что в статистически сформированной из исходных линейных макромолекул сетчатой структуре каждая из макромолекул заканчивается двумя свободными концами и обозначить для единицы объема число исходных молекул, образовавших сетчатую структуру, b , число узлов сетки v , число отрезков цепей между узлами сетки N_c , то для изображенной на рис. 1, а (с. 9) картины сетчатой структуры полимера зависимость между этими параметрами выглядит следующим образом:

$$N_c = v - b.$$

Очевидно, что число свободных концов, согласно вышепринятой характеристике сетки, равно удвоенному числу исходных макромолекул, из которых образован данный участок сетчатой структуры. Для достаточно плотно сшитых сеток, когда $N_c \gg b$, влиянием свободных концов на структуру сетки можно пренебречь. Тогда для густых сеток $N_c = v$, т. е. число отрезков цепей между узлами сетчатой структуры равно числу узлов сетки, и все основные свойства сетчатой структуры определяются этим параметром. Так, модуль сдвига или растяжения такой сетки прямо пропорционален N_c или v (см. ч. 2). Эти положения справедливы для сетчатых структур, в которых межмолекулярное взаимодействие в участках между узлами сетки пренебрежимо мало и не влияет на свойства сетчатых эластомеров. Если же межмолекулярное взаимодействие между отрезками цепей сетки велико (пластики, волокна), то его вклад в механические свойства таких сеток будет существенным, что необходимо учитывать при их описании. В этом случае модуль сетки определяется этими физическими силами межмолекулярного взаимодействия и число химических узлов не влияет на его величину. С повышением температуры силы межмолекулярного взаимодействия преодолеваются тепловым движением сегментов макромолекул, и механические свойства сетки определяются числом химических поперечных связей (узлов сетки).

Любую систему макромолекул полимеров можно характеризовать молекулярным, надмолекулярным и топологическим уровнем ее организации [6].

Молекулярный уровень организации полимеров — это элементный состав повторяющихся звеньев макромолекул, их стереохимические характеристики по расположению заместителей у основной цепи полимера или расположению структурных элементов цепи относительно двойных связей, порядок чередования химически и стереохимически различающихся звеньев в макромолекуле, вид их присоединения, характер концевых групп макромолекул и их распределение. Эти параметры определяются условиями получения полимера, механизмом синтеза макромолекул.

Надмолекулярный уровень организации полимеров учитывает межмолекулярное взаимодействие макромолекул друг с другом, степень упорядоченности их взаимного расположения. Последнее определяется уже не только способом синтеза полимера, но и способом его переработки.

Топологический уровень организации полимера представляет собой вид его молекулярно-массового распределения (ММР) и характеризуется функцией ММР, а разветвленный и сетчатый полимер — еще и функцией участков цепей между узлами разветвления или сетки. Таким образом, этот уровень характеризует связность элементов структуры полимера и может быть количественно описан различными способами, в том числе и в виде графов. Это описание отвлекается от конкретного химического строения макромолекул и пространственного расположения их элементов.

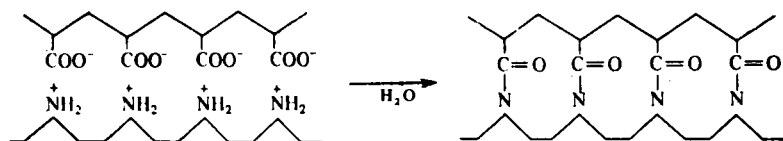
На этих положениях базируются основные методы количественного описания физико-механических свойств сетчатых полимеров, некоторые примеры которых приведены в ч. 2.

20.3. Химические реакции синтеза сетчатых структур полимеров

Рассмотрим теперь некоторые реакции формирования сетчатых структур в полимерах по предложенной выше классификации.

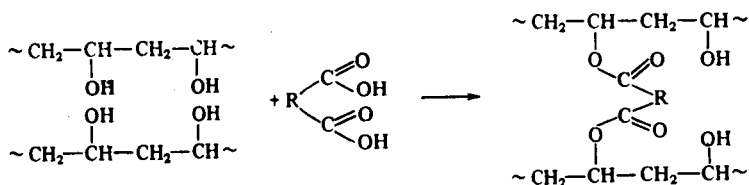
1. а) Межмакромолекулярные реакции функциональных групп макромолекул друг с другом. Такие реакции могут протекать между полимерными электролитами в растворах или в массе. Некоторые из них приводят к образованию ионных или водородных связей между звеньями макромолекул, некоторые — к образованию ковалентных связей. Такие поперечные связи могут образоваться между каждым из звеньев макромолекул, способных к химическому взаимодействию со звеном другой химической природы, что приведет к образованию макромолекулярных структур лестничного типа. Примером может служить реакция поли-

акриловой кислоты с полиэтиленимином в виде их полиэлектролитных комплексов [4]:

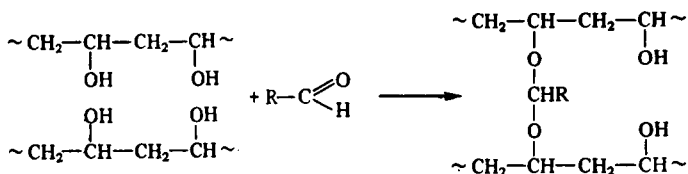


Эта реакция протекает между двумя полимерами в твердой фазе. Однако получающаяся структура не может быть названа сетчатой; так как химически связываются в ней лишь две соседние макромолекулы при условии их полного структурного соответствия.

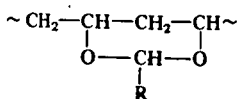
1. б) Реакции низкомолекулярных реагентов, содержащих функциональные группы, по функциональным группам макромолекулярных цепей. Сюда относится, например, реакция поливинилового спирта с двухосновными низкомолекулярными кислотами или реакция полиакриловой кислоты с низкомолекулярными гликолями:



Поливиниловый спирт может быть сшит с помощью низкомолекулярных альдегидов:

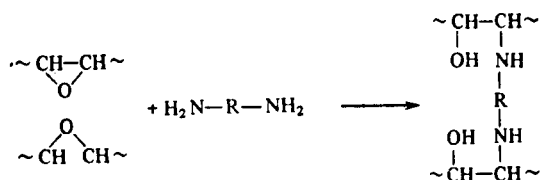


Конкурирующей реакцией здесь может быть реакция между гидроксильными группами соседних звеньев одной макромолекулы, приводящая к образованию циклических структур типа

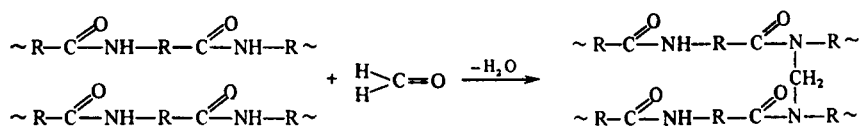


В зависимости от глубины реакции гидроксильных групп, которая определяется количеством низкомолекулярного реагента, образуются сетчатые структуры с большим или меньшим количеством поперечных связей между макромолекулами, что скажется на свойствах таких систем.

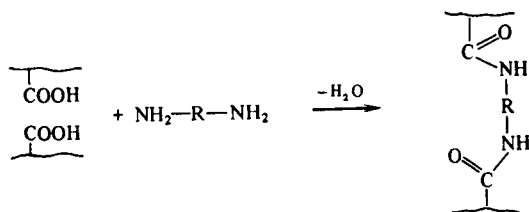
Реакции эпоксидных групп с диаминами являются примером формирования сетчатых структур в полиэпоксидах («отверждение» эпоксидных смол):



Реакции формальдегида с амидными группами белков или полиамидов приводят к образованию ковалентных поперечных химических связей в этих полимерах и используются для так называемого процесса дубления белков и кож:



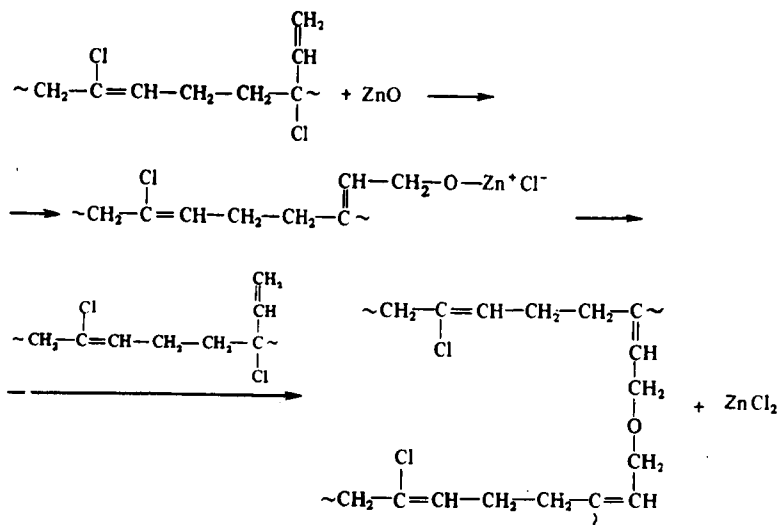
Реакции карбоксилсодержащих эластомеров, в которых небольшое количество карбоксильных групп распределено в пределах основной структуры полидиеновых макромолекул, с низкомолекулярными диаминами позволяют формировать эластомерные сетчатые структуры:



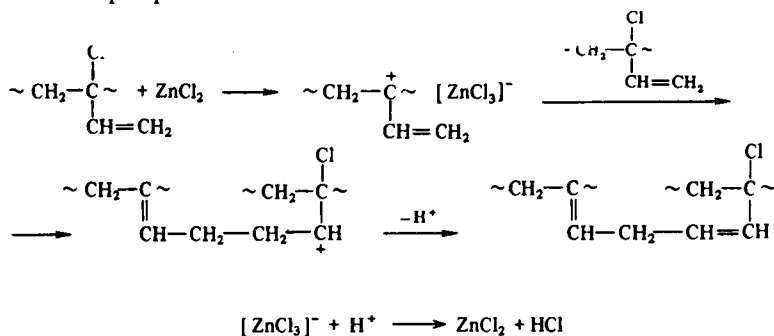
Реакции хлорсульфированного полиэтилена с теми же диаминами или некоторыми оксидами металлов ведут к образованию сетчатого полимера с сохранением высокоэластических свойств, присущих исходному хлорсульфированному полиэтилену:



Сложная серия реакций полихлоропренового эластомера с оксидом цинка также приводит к формированию сетки в этом эластомере. В реакции участвует активный аллильный хлор в 1—2 звеньях цепи полихлоропрена, содержащихся в небольшом количестве по сравнению с преобладающими 1—4-структурами:



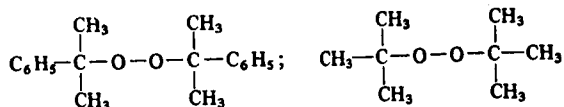
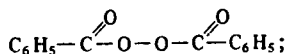
С хлоридом цинка реакция также ведет к сшиванию макромолекул полихлоропрена:



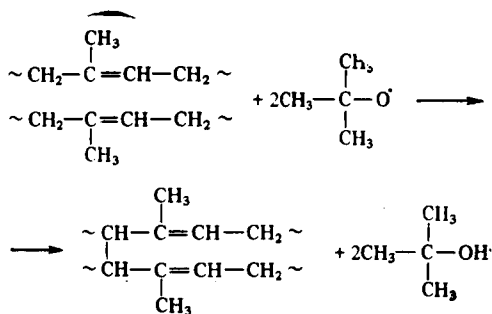
2. Реакции сшивания полимеров пероксидами и излучениями

высоких энергий [см. (16.2)]. Аналогичным образом сшиваются при облучении полидиеновые эластомеры (полиизопрен).

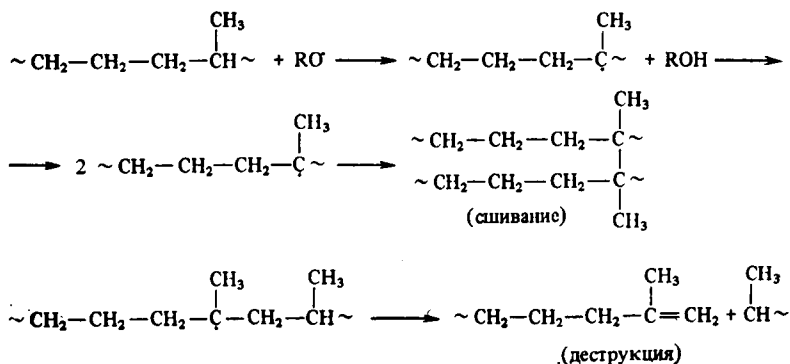
Похожие реакции протекают при нагреве углеводородных полимеров с органическими пероксидами — пероксидом бензоила, дикумила, дву-*трет*-бутила:



При прогреве *цис*-1,4-полиизопрена с пероксидом дву-*трет*-бутила при 160°C реакция протекает количественно, и число узлов сетки можно рассчитать по количеству выделившегося *трет*-бутанола:



При реакции сополимера этилена и пропилена с пероксидами наряду со сшиванием имеют место реакции деструкции цепей полимера:



3. Реакция сшивания ненасыщенных эластомеров серой и серой с ускорителями представляют большой практический интерес, так как на них основан процесс вулканизации этих эластомеров, являющийся завершающим и наиболее ответственным этапом технологии производства практически всех резиновых изделий. Его результатом является переход растворимой, пластичной, механически непрочной резиновой композиции в нерастворимое состояние с проявлением высокого комплекса механических свойств высокоэластичных материалов, у которых в уникальном виде сочетаются большие обратимые деформации с высокой прочностью и долговечностью (см. ч. 2).

Подробное рассмотрение реакций, протекающих при вулканизации, выходит за рамки данного учебника [1, 7, 13, 14], поэтому мы остановимся лишь на основных характеристиках этого процесса. Резиновая смесь является многокомпонентной системой, содержащей вулканизирующие (сшивающие) агенты, ускорители и активаторы их реакций с полимером, а в ряде случаев еще и ингибиторы таких реакций. Системы из серы с ускорителями являются преобладающими сшивающими системами для углеводородных ненасыщенных эластомеров, составляющих основную массу промышленных эластомеров массового применения.

Реакции сшивания, как правило, имеют свою специфику для каждой конкретной вулканизирующей системы, но можно выделить некоторые их общие закономерности как по механизму, так и по достижению конечных эффектов, т. е. определенных свойств сетчатых эластомеров (вулканизатов).

В общем виде кинетика изменения какого-либо механического показателя, чаще всего модуля сдвига, описывается кривой, приведенной на рис. 20.1. Изменение основных механических свойств эластомера описывается экстремальными кривыми, по которым определяется оптимальное время вулканизации для той или иной системы и композиции (рис. 20.2).

Зависимость свойств от времени реакции вулканизации не всегда отражает их связь с образующейся вулканизационной структурой. Для этой цели более удобно рассмотрение зависимости изменения свойств вулканизатов от степени поперечного сшивания (число узлов в единице объема вулканизата). По этим зависимостям может быть более точно определена оптималь-

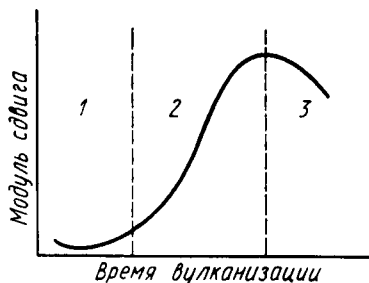


Рис. 20.1. Типичная кинетическая кривая вулканизации эластомеров:

1 — индукционный период (реакции сшивания не протекают); 2 — главный период (интенсивное сшивание макромолекул); 3 — реверсия (распад поперечных связей и сетчатой структуры вулканизата)

ная степень сшивания, необходимая для достижения наилучшего комплекса свойств материала (рис. 20.3). Зная механизм действия той или иной вулканизующей системы, можно определить и время, необходимое для формирования такой оптимальной сетчатой структуры вулканизата.

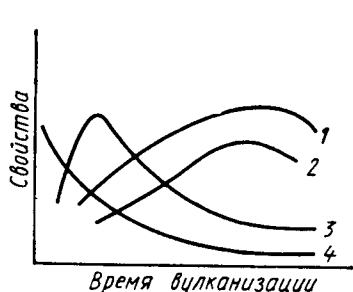


Рис. 20.2. Характерные кривые изменения свойств эластомеров при вулканизации:

1 — прочность при растяжении; 2 — напряжение при заданной деформации растяжения (модуль); 3 — относительное удлинение при разрыве; 4 — пластичность

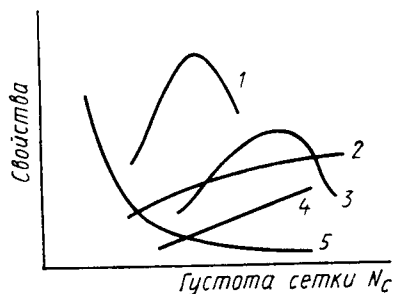
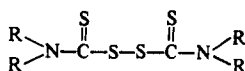


Рис. 20.3. Характерные зависимости изменения свойств сшиваемых эластомеров от степени сшивания (плотности сетки):

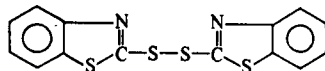
1 — сопротивление раздиру; 2 — твердость; 3 — прочность при растяжении; 4 — напряжение при заданной степени растяжения (модуль); 5 — гистерезисные потери, остаточная деформация

Рассмотрим кратко механизм реакций сшивания на примере некоторых распространенных вулканизующих систем. В качестве агентов вулканизации широко используются дисульфиды, которые способны сшивать макромолекулы эластомеров при нагревании в присутствии элементарной серы и без нее. Такими дисульфидами являются, например,

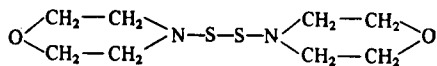
Тетраалкилтиурамдисульфид



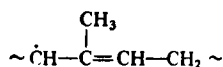
Дибензотиазилдисульфид



Дитиодиморфолин

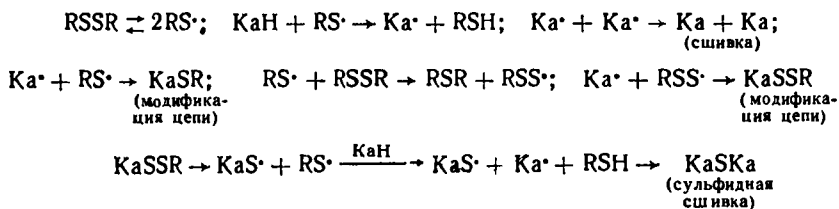


Обычно реакции сшивания эластомеров типа полиизопрена или полибутадиена развиваются по α -метиленовым группам, где имеется один более подвижный атом водорода. Образующиеся после его отрыва достаточно стабильные свободные радикалы

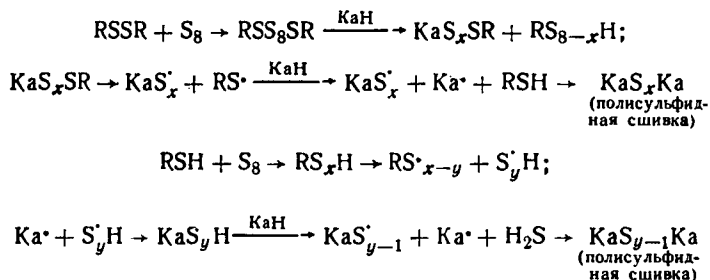


аллильного типа на макромолекуле эластомера участвуют в серии реакций, приводящих к сшиванию.

Для удобства дальнейшего рассмотрения обозначим макромолекулу полидиена KaH (Ka — каучук), а дисульфида $\text{R}-\text{S}-\text{S}-\text{R}$. Общая схема реакций может быть представлена в следующем виде:

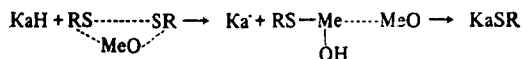


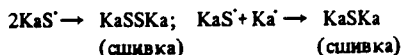
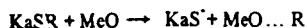
Продукты превращения дисульфидных ускорителей (меркаптаны RSH) могут присоединяться к двойным связям эластомеров, приводя к их модификации. В присутствии серы дисульфиды и меркаптаны реагируют с ней с образованием активных промежуточных полисульфидов, распад которых приводит к сшиванию макромолекул каучука:



Промежуточные гидрополисульфиды могут также присоединяться к двойным связям полидиенов, приводя к химической модификации макромолекул.

В присутствии оксидов металлов или их солей реакции распада ускорителей и формирования активных промежуточных соединений протекают на поверхности оксидов или в мицеллах их солей жирных кислот. Они имеют топохимический характер, что сказывается на формирующейся сетчатой структуре вулканизата:





Кинетические кривые образования поперечных связей при вулканизации эластомеров различными вулканизующими системами

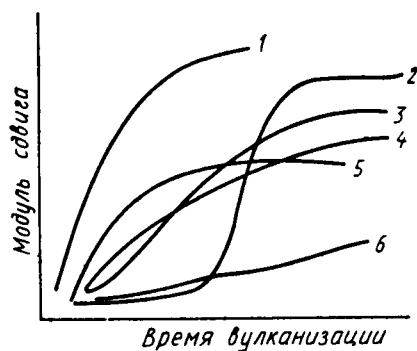


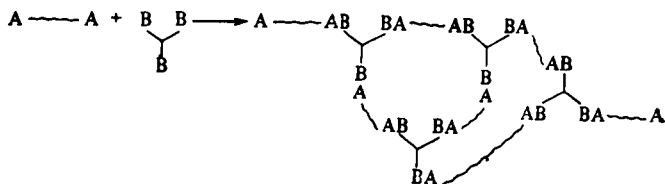
Рис. 20.4. Типичные кинетические кривые вулканизации эластомеров в присутствии различных ускорителей серной вулканизации:

1 — диалкилдитиокарбамат цинка; 2 — сульфенамид; 3 — дибензотиазилдисульфид; 4 — дифенилгуанидин; 5 — меркаптобензотриазол; 6 — без ускорителя, с серой

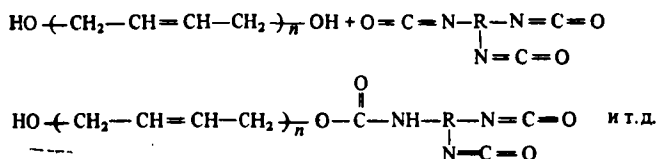
схематично представлены на рис. 20.4. Как видно, они различаются как по скорости, так и по времени до начала сшивания (индукционный период). Кроме того, есть еще различия по способности сохранять достигнутую густоту сетки после длительного прогрева системы. Наиболее эффективны системы, обеспечивающие достаточно длительный индукционный период, высокую скорость в главном периоде и сохранение густоты сформировавшейся сетки, а следовательно, и свойств вулканизата при дальнейшем прогреве системы. Как видно, это обеспечивается применением сульфенамидных ускорителей с серой.

Реакции формирования сетчатых структур из мономеров и олигомеров с концевыми функциональными группами в принципе приводят к образованию более совершенных сетчатых структур по двум причинам. Во-первых, молекулярная масса молекулярных фрагментов между узлами является более однородной, так как определена заданной структурой мономера или олигомера. Во-вторых, в такой сетке может вообще не быть свободных концов или их число мало и его можно регулировать соотношением реагирующих веществ.

В реакциях конденсационноспособных олигомеров сетчатая структура формируется по следующей схеме:

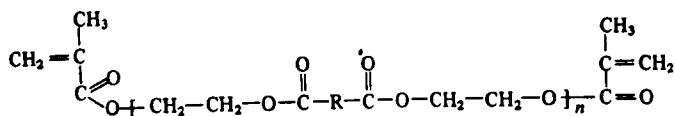


Так реагируют, например, олигодиендиолы и триизоцианаты (для краткости укажем лишь один акт реакции):

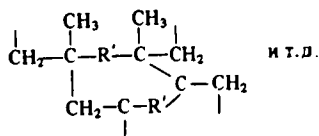


В этом случае участки между узлами сетки состоят из эластичных блоков олигодиенов, и происходит синтез сетчатого эластомера.

Формирование сетчатых структур на основе полимеризационно-способных олигомеров, например олигоэфиракрилатов общей формулы



происходит следующим образом. Концевые двойные связи олигомеров раскрываются под действием, например, пероксидов при нагревании и формируется сетчатая структура:



Такие системы применяются при изготовлении изделий пропитыванием какого-либо армирующего материала жидким олигомером, который после отверждения образует прочную конструкцию практически любой сложной конфигурации.

Можно объединить оба указанных пути формирования сетчатых структур в одной системе и создать так называемые взаимопроницающие сетки на основе двух материалов, каждый из которых образует сетку по своей реакции. Такие сетки будут физически объединены в одном изделии или композиционном материале без химических связей друг с другом. Это дает возможность резко расширить комплекс свойств из полимерных материалов [16].

Итак, межмакромолекулярные реакции позволяют коренным образом изменять молекулярное строение полимеров, переводя их из состояния изолированных макромолекул в состояние единой

пространственной сетчатой структуры с принципиально новыми свойствами — резкое снижение необратимых деформаций, потеря текучести, растворимости, рост напряжений при деформировании, рост прочностных свойств. Формирование сетчатых структур в полимерах может происходить не только путем соединения в единую систему исходных изолированных больших молекул (сшивание полимеров), но и по реакциям мономерных и олигомерных соединений, когда хотя бы один из них содержит более двух реакционноспособных функциональных групп (формирование сетки из жидких низкомолекулярных исходных веществ). В каждом из этих направлений возможны различные типы реакций формирования сеток. Механические свойства сетчатых полимеров удается во многих случаях связать количественно с основными параметрами сеток (число цепей, узлов в единице объема, молекулярная масса отрезка между узлами, число свободных концов и др.). Приведенные примеры синтеза сетчатых структур в полимерах указывают пути реализации больших возможностей, заложенных в полимерной природе вещества для коренного улучшения физических и механических свойств полимерных материалов. Таковы, например, реакции вулканизации эластомеров, лежащие в основе технологий изготовления практически всех изделий из этого класса полимеров. Широкие перспективы открывают реакции синтеза более совершенных сетчатых структур из олигомеров с концевыми функциональными группами

Литература к части 3

1. Догадкин Б. А., Донцов А. А., Шершнев В. А. Химия эластомеров. — М.: Химия, 1981. Ч. 2, 3.
2. Стренихеев А. А., Деревницкая В. А. Основы химии высокомолекулярных соединений. — М.: Химия, 1976. Ч. 3.
3. Шур А. М. Высокомолекулярные соединения. М.: Высшая школа, 1981. Гл. XIV.
4. Платэ Н. А., Литманович А. Д., Ноа О. В. Макромолекулярные реакции. — М.: Химия, 1977.
5. Розенберг Б. А., Иржак В. И., Ениколопан Н. С. Межцепной обмен в полимерах. — М.: Химия, 1975.
6. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопан Н. С. Сетчатые полимеры. — М.: Наука, 1979.
7. Донцов А. А. Процессы структурирования эластомеров. — М.: Химия, 1978.
8. Ван Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. — М.: Химия, 1976.
9. Синтетический каучук /Под ред. И. В. Гармонова. — Л.: Химия, 1983.
10. Стереорегулярные каучуки. — М.: Мир, 1981. Ч. 2.
11. Барамбойм Н. К. Механохимия высокомолекулярных соединений. — М.: Химия, 1978.
12. Казале А., Портер Р. Реакции полимеров под действием напряжений. — Л.: Химия, 1983.
13. Кузьминский А. С., Кавун С. М., Кирпичев В. П. Физико-химические основы получения, переработки и применения эластомеров. — М.: Химия, 1976.
14. Блох Г. А. Органические ускорители вулканизации и вулканизирующие системы для эластомеров. — Л.: Химия, 1978.

15. Химические реакции полимеров. — М.: Мир, 1967. Т. 1 и 2.
16. Сперлинг Л. Взаимопроникающие полимерные сетки и аналогичные материалы. — М.: Мир, 1984; Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. Взаимопроникающие полимерные сетки. — Киев: Наукова думка, 1979.
17. Ношей А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. — М.: Мир, 1980.
18. Синтез и модификация полимеров. — М.: Наука, 1976.
19. Мадорский С. Термическое разложение полимеров. — М.: Мир, 1967.
20. Коварская Б. М., Блюменфельд А. Б., Левантовская И. И. Термическая стабильность гетероцепных полимеров. — М.: Химия, 1977.
21. Пиотровский К. Б., Тарасова З. Н. Старение и стабилизация синтетических каучуков и вулканизатов. — М.: Химия, 1980.
22. Радиационная химия макромолекул. — М.: Атомиздат, 1978.
23. Махлис Ф. А. Радиационная физика и химия полимеров. — М.: Атомиздат, 1972.
24. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. — М.: Химия, 1983.
25. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И. Химическое строение и физические свойства полимеров. — М.: Химия, 1983.
26. Роговин З. А. Основы химии и технологии химических волокон. — М.: Химия, 1974. Т. I и II.
27. Энциклопедия полимеров. — М.: Сов. энциклопедия, т. 1, 1972; т. 2, 1974, т. 3, 1977.
28. Химический энциклопедический словарь. — М.: Сов. энциклопедия, 1983.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Введение	5
1. Структура и классификация полимеров	7
2. Классификация способов получения синтетических полимеров	14
3. Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение	16
Часть 1. Методы получения и структура основных типов полимеров	
Глава 1. Свободнорадикальная полимеризация	19
1.1. Общие сведения и механизм реакций	20
1.2. Кинетические закономерности	25
1.3. Активность различных мономеров и их радикалов в реакциях свободнорадикальной полимеризации	29
1.4. Возможные структуры полимеров, получающихся по свободнорадикальной полимеризации	31
Глава 2. Ионная полимеризация	35
2.1. Общая характеристика и отличия от радикальной полимеризации	35
2.2. Катионная полимеризация	37
2.3. Анионная полимеризация	41
Глава 3. Ионно-координационная полимеризация	47
3.1. Механизм полимеризации на катализаторах Циглера — Натта	48
3.2. Механизм полимеризации на π -аллильных комплексах и оксидно-хромовых катализаторах	54
3.3. Стереорегулярность виниловых и диеновых полимеров и ее причины	56
3.4. Полимеризация с раскрытием циклов	57
Глава 4. Сополимеризация	59
4.1. Теория сополимеризации	59
4.2. Структура сополимеров	62
Глава 5. Ступенчатые процессы синтеза полимеров	67
5.1. Общие сведения и примеры реакций	67
5.2. Основные закономерности ступенчатых реакций	72
5.3. Сравнение ступенчатых реакций с цепными	76
Глава 6. Технические приемы синтеза полимеров и характеристика основных промышленных полимеров	80

6.1. Технические приемы синтеза полимеров по цепным реакциям	80
6.2. Технические приемы синтеза полимеров по ступенчатым реакциям	84
Литература к части I	85

Часть 2. Основные физико-механические свойства полимеров

Глава 7. Структура и физические состояния полимеров	91
7.1. Структура макромолекул	91
7.2. Механизм возникновения больших деформаций. Физические состояния	99
Глава 8. Термодинамика высокоэластической деформации	105
8.1. Способы выражения напряжений и деформаций	105
8.2. Изменение термодинамических параметров при деформации	107
8.3. Статистическая термодинамика гибких макромолекул	111
8.4. Равновесный модуль эластичности	113
Глава 9. Релаксационные свойства полимеров	117
9.1. Общие закономерности релаксации	117
9.2. Способы изучения релаксационных явлений	119
9.3. Температурно-временная аналогия	135
9.4. Спектр времен релаксации	139
Глава 10. Стеклование и стеклообразное состояние	142
10.1. Стеклование	142
10.2. Механические свойства стекол	147
10.3. Явление хрупкости полимерных стекол	152
Глава 11. Реология расплавов и растворов полимеров	156
11.1. Типы реологического поведения полимеров	157
11.2. Приборы для получения кривых течения	159
11.3. Закон течения полимеров	160
11.4. Механизм течения полимеров	161
11.5. Аномалия вязкости	163
11.6. Температурная зависимость вязкости	166
11.7. Температура текучести и интервал T_g — T_c	168
11.8. Влияние эластичности на течение полимеров	169
Глава 12. Кристаллические полимеры и особенности их механических свойств	171
12.1. Типы кристаллических структур	172
12.2. Кинетика кристаллизации	177
12.3. Кристаллизация при растяжении	181
12.4. Влияние молекулярной структуры на кристаллизацию	182
12.5. Механические свойства кристаллических и кристаллизующихся полимеров	184
12.6. Ориентация макромолекул и ориентированные полимеры	191
Глава 13. Прочность полимеров	194
13.1. Механизм разрушения полимеров. Теория Гриффита	196
13.2. Разрушение полимеров длительно действующей постоянной нагрузкой. Кинетическая теория прочности	201
13.3. Влияние структуры полимера и условий испытания на прочность	206
13.4. Динамическая усталость полимеров	207
Литература к части 2	213
	311

Часть 3. Химические реакции полимеров

Глава 14. Общая характеристика химических реакций полимеров	215
14.1. Особенности химических реакций полимеров в сравнении с низкомолекулярными аналогами	215
14.2. Классификация химических реакций полимеров	218
14.3. Проявление специфики полимерного состояния вещества в химических реакциях	220
Глава 15. Термодеструкция и термостабильность полимеров	230
15.1. Основные реакции, протекающие при термическом воздействии на полимеры	230
15.2. Характеристика реакций, приводящих к снижению механических свойств полимеров (процессы «старения» полимеров)	238
Глава 16. Химические реакции в полимерах при действии света и ионизирующих излучений	242
16.1. Действие света на полимеры	242
16.2. Действие ионизирующих излучений на полимеры	244
Глава 17. Механохимические превращения полимеров и деструкция под действием химических агентов	249
17.1. Механохимия полимеров	249
17.2. Деструктивное действие химических агентов и агрессивных сред на полимеры	254
Глава 18. Реакции полимеров с кислородом. Окисление и старение полимеров	256
18.1. Характеристика процесса окисления полимеров. Механизм и кинетические закономерности	257
18.2. Ускорители и ингибиторы окисления полимеров. Стабилизация полимеров для защиты от старения	264
Глава 19. Возможности химической модификации полимеров	276
19.1. Галогенирование полимеров	278
19.2. Примеры реакций присоединения у ненасыщенных полимеров	283
19.3. Изомерные превращения при химических реакциях полимеров	288
Глава 20. Межмакромолекулярные реакции полимеров. Формирование сетчатых структур	293
20.1. Общие сведения и классификация	293
20.2. Основные параметры и характеристики сетчатых структур в полимерах	295
20.3. Химические реакции синтеза сетчатых структур полимеров	298
Литература к части 3	308