

Б.Э. Геллер  
А.А. Геллер  
В.Г. Чиртулов

*рис*

# Практическое руководство по физикохимии волокнообразующих полимеров

*"Рекомендовано Государственным комитетом Российской Федерации по высшему образованию в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению "Химическая технология и биотехнология", специальности "Химическая технология высокомолекулярных соединений".*



МОСКВА  
"ХИМИЯ"  
1996

ББК 35.71  
Г 27  
УДК 677.494

Издание выпущено в свет при содействии Комитета РФ по печати, а также спонсоров – Производственных объединений “Химволокно” г.Могилева (генеральный директор И.А.Ефанов) и г.Светлогорска (генеральный директор А.И.Джус)

Рецензенты:

Кафедра химии и технологии пластмасс и полимерных композитов Московской Государственной Академии тонкой химической технологии им. М.В.Ломоносова  
Зав. кафедрой технологии химических волокон С.-Петербургской Государственной Академии технологии и дизайна проф. *О.И.Начинкин*

Г 27 **Геллер Б.Э., Геллер А.А., Чиртулов В.Г.**  
Практическое руководство по физикохимии волокнообразующих полимеров: Учебное пособие для вузов: 2-е изд., исправл. и доп. – М.: Химия, 1996, 432 с.: ил.  
ISBN 5-7245-0944-X

Приведены методы оценки молекулярных масс, полидисперсности, формы и размеров макромолекул; рассмотрены вопросы синтеза волокнообразующих полимеров методами полимеризации и поликонденсации при малых и глубоких степенях конверсии, а также даны основные сведения по химии и физикохимии природных волокнообразующих полимеров: целлюлозы, хитина и фибриллярных белков. Изложение основано на количественных примерах и задачах, наиболее часто встречающихся в практике научных и технологических работ.

Для студентов, специализирующихся в области химии и химической технологии полимеров. Может быть полезно аспирантам и преподавателям, а также работникам промышленности полимерных материалов и смежных областей химической технологии.

Г 1706000000 – 045  
050(01) – 96 КБ-29-016-95

ББК 35.71

Учебное пособие для вузов

**Геллер Борис Эмануилович, Геллер Алевтина Александровна, Чиртулов Владлен Гаврилович**  
ПРАКТИЧЕСКОЕ РУКОВОДСТВО ПО ФИЗИКОХИМИИ ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИХ ПОЛИМЕРОВ

Редактор *Л.И.Галицкая*. Художественный редактор *Н.В.Носов*  
Технический редактор *А.Л.Шелудченко*. Корректор *О.Е.Русакова*

ИБ № 3046

Подписано в печать 20.11.95. Формат 60x88 1/16. Бумага офсетная № 2. Гарнитура Таймс  
Печать офсетная. Усл. печ. л. 26,46. Усл. кр.-отг. 26,46. Уч.-изд. л. 27,46. Тираж 2000 экз.  
Заказ № 3555. С. 45. Изд. № 4158. ЛР № 010172 от 17.01.92

Ордена “Знак Почета” издательство “Химия”, 107076, Москва, Стромынка, 21, корп. 2  
Московская тип. № 2 РАН, 121099, Москва, Шубинский пер., д. 6

ISBN 5-7245-0944-X

© Б.Э. ГЕЛЛЕР, А.А. ГЕЛЛЕР,  
В.Г. ЧИРТУЛОВ, 1996

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие .....	8
Введение .....	11
<b>Глава 1. МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАССА, ПОЛИДИСПЕРСНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ .....</b>	<b>15</b>
1.1. Средние молекулярные массы .....	17
1.2. Методы определения среднечисленной молекулярной массы .....	19
1.2.1. Химические методы .....	19
1.2.2. Физические методы .....	21
Эбулиоскопия .....	22
Криоскопия .....	23
Изотермическая дистилляция .....	25
Осмометрия .....	27
1.3. Методы определения средневзвешенной молекулярной массы .....	31
1.3.1. Гидродинамические методы .....	32
Вискозиметрия .....	32
Диффузионный метод .....	38
Ультрацентрифугирование .....	45
1.3.2. Метод светорассеяния .....	50
Метод асимметрии .....	53
Метод двойной экстраполяции .....	55
1.4. Полидисперсность .....	56
Вопросы и задачи для самостоятельной работы .....	64
<b>Глава 2. КОНФОРМАЦИИ И КОНФИГУРАЦИИ, ГИБКОСТЬ МАКРОМОЛЕКУЛ. РАСТВОРИМОСТЬ И СВОЙСТВА РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ .....</b>	<b>77</b>
2.1. Конформации и конфигурации макромолекул .....	77
2.2. Гибкость макромолекул .....	80
Среднеквадратичное расстояние между концами макромолекулы .....	81
Параметр статистической жесткости Куна .....	84
Среднестатистический сегмент Куна .....	85
Персистентная длина цепи .....	87
Параметр гибкости Флори .....	88
2.3. Растворимость полимеров .....	89
2.3.1. Взаимодействие растворителей с полимерами .....	90
2.3.2. Расчет растворимости полимеров по Гильдебранду – Смоллу .....	93
2.3.3. Расчет растворимости полимеров по Аскадскому .....	96
2.4. Свойства разбавленных растворов полимеров .....	101
2.4.1. Тэта-состояние растворов полимеров .....	101

2.4.2.	Коллигативные свойства реальных растворов полимеров	106
2.4.3.	Гидродинамические свойства разбавленных растворов полимеров	111
	Вопросы и задачи для самостоятельной работы	117

### Глава 3. ФИЗИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ ПОЛИМЕРОВ .....122

3.1.	Агрегатные и фазовые состояния и переходы полимеров	123
3.2.	Аморфное состояние	126
3.2.1.	Твердое (стеклообразное) состояние полимеров	127
3.2.2.	Высокоэластическое состояние полимеров	138
3.3.	Кристаллическое состояние	141
3.4.	Жидкокристаллическое состояние	149
3.4.1.	Термотропные структуры	149
3.4.2.	Лиотропные структуры	151
3.5.	Надмолекулярные структуры	153
	Вопросы и задачи для самостоятельной работы	156

### Глава 4. КОНЦЕНТРИРОВАННЫЕ РАСТВОРЫ И РАСПЛАВЫ ПОЛИМЕРОВ: СТРУКТУРА, РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА .....161

4.1.	Ньютоновские и неньютоновские жидкости	162
4.1.1.	Ньютоновские жидкости	162
4.1.2.	Неньютоновские (аномально вязкие) жидкости	164
4.2.	Методы измерения вязкостных свойств концентрированных растворов и расплавов полимеров	168
4.2.1.	Метод капиллярной вискозиметрии	168
4.2.2.	Методы ротационной вискозиметрии	169
4.2.3.	Метод падающего шарика	171
4.2.4.	Метод сдвига параллельных плоскостей	172
4.3.	Особенности течения псевдопластичных аномально вязких жидкостей	172
4.3.1.	Структура концентрированных растворов и расплавов полимеров	172
4.3.2.	Реологические уравнения состояния полимеров в условиях вязкого течения	174
4.3.3.	Входные эффекты	176
4.3.4.	Выходные эффекты (эффекты Барруса и Вайссенберга)	179
4.3.5.	Эластическая турбулентность	181
4.4.	Действующий объем	183
4.5.	Влияние температуры на вязкость концентрированных растворов и расплавов полимеров	186
4.5.1.	Концепция свободного объема по Эйрингу – Френкелю	186
4.5.2.	Кажущаяся энергия активации вязкого течения	188
4.6.	Влияние концентрации полимера и термодинамического качества растворителя на вязкость концентрированных растворов полимеров	194
4.7.	Влияние молекулярной массы, разветвленности макромолекул и полидисперсности на эффективную вязкость концентрированных растворов и расплавов полимеров	197

4.8.	Обобщенная характеристика вязкостных свойств концентрированных растворов и расплавов полимеров	203
	Вопросы и задачи для самостоятельной работы	205

### Глава 5. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СИНТЕЗА ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИХ ПОЛИМЕРОВ .....211

5.1.	Полимеризация	211
5.1.1.	Радикальная полимеризация	213
	Механизм полимеризации	213
	Изменение молекулярной массы, полидисперсности и разветвленности полимеров в процессе свободнорадикального синтеза	225
	Глубокая конверсия мономеров при полимеризации	231
	Способы проведения полимеризации	235
5.1.2.	Радикальная сополимеризация	236
	Статистическая сополимеризация	236
	Методы оценки относительной реакционной способности мономеров	241
	Чередование мономеров в цепи	245
	Многокомпонентная сополимеризация	247
	Привитая и блок-сополимеризация	251
5.1.3.	Ионная полимеризация	253
5.2.	Ступенчатая полимеризация	259
5.3.	Поликонденсация	262
5.4.	Полимераналогичные превращения	273
	Вопросы и задачи для самостоятельной работы	274

### Глава 6. ПРИРОДНЫЕ ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИЕ ПОЛИМЕРЫ .....288

6.1.	Целлюлоза	289
6.1.1.	Строение целлюлозы	289
6.1.2.	Некоторые физико-химические свойства целлюлозы	290
6.1.3.	Реакции деструкции	295
	Гидролиз	295
	Окисление	296
6.1.4.	Производные целлюлозы	305
	Взаимодействие целлюлозы со щелочами	306
	Простые эфиры целлюлозы	308
	Сложные эфиры целлюлозы	314
	Ксантогенаты целлюлозы	314
	Нитраты целлюлозы	319
	Ацетаты целлюлозы	321
	Другие сложные эфиры целлюлозы	324
6.1.5.	Реакции нуклеофильного замещения	325
6.2.	Хитин и хитозан	329
6.2.1.	Гидролитическая деструкция хитина	330
6.2.2.	Реакции со щелочами	331
6.2.3.	Другие полисахариды, содержащие N-ацилглюкозаминные звенья	331
6.2.4.	Хитозан и его производные	333

6.3.	Фибриллярные белки.....	336
6.3.1.	Классификация.....	337
6.3.2.	Первичная структура белков.....	341
6.3.3.	Вторичная структура белков.....	344
6.3.4.	Третичная структура белков.....	347
6.3.5.	Четвертичная структура белков.....	349
6.3.6.	Методы синтеза полипептидов.....	349
	Синтез Шоттен - Бауманна.....	350
	Классический синтез.....	350
	Полимеризация ангидридов Лейкса.....	351
	Синтез Гольдшмидта.....	352
	Автоматический твердофазный синтез полипептидов (АТФСП).....	353
6.3.7.	Качественные реакции белков.....	354
	Биуретовая реакция.....	354
	Ксантопротеиновая реакция.....	355
	Реакция Адамовича - Коуля (Шульца - Распайля).....	355
	Реакция Миллона.....	355
	Реакция Паули.....	355
	Нингидриновая реакция.....	356
6.3.8.	Химические реакции полипептидов.....	357
	Гидролитическая деструкция.....	357
	Реакции с восстановителями.....	361
	Реакции с тиоспиртами.....	361
	Реакция с фосфинами.....	362
	Реакции с сульфитами.....	362
	Реакция с гидридами.....	364
	Реакции с окислителями.....	364
	Реакции с пероксидом водорода и неорганическими пер- кислотами.....	364
	Реакции с перманганатом калия.....	365
	Реакции с периодной кислотой.....	365
	Реакции с хроматами и бихроматами.....	365
	Реакции с галогенами.....	366
	Реакции с органическими пероксидами и перкислотами.....	367
	Реакции ацилирования.....	367
	Реакции алкилирования.....	369
	Реакции арилирования.....	370
	Реакции с фторарилами.....	371
	Этерификация карбоксильных групп.....	371
	Реакции с карбодиимидами.....	372
	Реакции рекомбинационного присоединения.....	373
6.3.9.	Фиброин и серицин.....	375
6.3.10.	Кератин.....	377
6.3.11.	Коллаген.....	380
	Вопросы и задачи для самостоятельной работы.....	383

## Приложения

1.	Словарь терминов.....	396
2.	Физико-химические характеристики некоторых волокнообразующих полимеров.....	409
3.	Физико-химические характеристики некоторых органических растворителей.....	410

4.	Эбулиоскопические константы $K_b$ некоторых растворителей ( $t_k$ - температура кипения).....	418
5.	Криоскопические константы $K_k$ некоторых растворителей ( $t_{пл}$ - температура плавления).....	418
6.	Константы $K_n$ и $\alpha$ в уравнении Марка - Хаувинка - Флори.....	419
7.	Значения абсолютной $R_{90}$ мутности некоторых растворителей ( $\lambda$ - длина волны).....	421
8.	Мольные объемы различных атомных группировок (по Аскадскому).....	421
9.	Константы сополимеризации акрилонитрила с различными мономерами.....	428
10.	Факторы реакционной способности ( $Q$ и $e$ ) некоторых мономеров.....	430
11.	Зависимость содержания эфирных групп и углерода [в % (мас.)] в простых эфирах целлюлозы от степени замещения $m$ .....	431
12.	Зависимость содержания эфирных групп [в % (мас.)] в сложных эфирах целлюлозы от степени замещения $m$ .....	432

## ПРЕДИСЛОВИЕ

С момента выхода в свет 1-го издания этой книги прошло более 20 лет. Надежды авторов на пользу и эффективность этого учебного пособия при изучении курса физики и химии полимеров оправдались.

Наука о полимерах за последние десятилетия обогатилась новыми открытиями и методами исследований. Она все более обретает прогностические возможности. Многие интуитивные подходы к анализу различных явлений в полимерных системах сменились строгим их описанием. Количественный анализ явлений и процессов становится важнейшим инструментом познания в этой науке, открывая целесообразные пути создания новых технологий.

Изменяется и ситуация с источниками сырья для производства полимерных материалов. В последние 40–50 лет развитие производства и переработки волокнообразующих полимерных материалов базируется на использовании продуктов глубокой переработки природного углеводородного сырья. Однако с учетом быстро прогрессирующего истощения мировых запасов нефти и газа все большее внимание вновь уделяется проблеме технического использования природных полимеров – различных полиуглеводов и фибриллярных белков, чему способствуют успехи генной инженерии и других направлений биотехнологии.

Опубликованные за последнее десятилетие книги: *В.Н. Кулезнев, В.А. Шершнев* “Химия и физика полимеров” (М.: Высшая школа, 1988. 312 с.); *Ю.С. Липатов* “Коллоидная химия полимеров” (Киев: Наукова думка, 1984. 344 с.); *И.И. Тугов, Г.И. Кострыкина* “Химия и физика полимеров” (М.: Химия, 1989. 432 с.) – дают возможность читателю с различных методологических позиций изучать основы науки о полимерах. Весьма полезным пособием явилась и книга *Е.Н. Зильбермана и Р.А. Новолокиной* “Примеры и задачи по химии высокомолекулярных соединений” (М.: Высшая школа, 1984. 224 с.), позволяющая подробно ознакомиться с количественными расчетами при реализации полимеризационных процессов. Стройное изложение основных современных методов изучения структуры и свойств полимеров приведено в книге *Я. Рабека* “Экспериментальные методы в химии полимеров” (Пер. с англ. под ред. В.В. Коршака. М.: Мир, 1983. Ч. 1, 384 с.; Ч. 2, 480 с.).

Естественно, что интенсивное накопление научной и технологической информации в области химии и физики полимеров обусловило необходимость существенного обновления содержа-

ния нашей книги в новом варианте. Однако основная направленность ее тематики сохранена в неизменности.

Качественным отличием волокнообразующих полимеров является способность макромолекул изменять свою форму в результате теплового движения, а также под влиянием разнообразных внешних воздействий. Гибкость макромолекул является тем фундаментальным свойством, которое определяет динамику структурообразования в полимерных системах.

Технологические процессы синтеза, переработки и использования полимеров практически никогда не реализуются как равновесные. В связи с этим комплекс потребительских свойств полимерных материалов обусловлен тем уровнем структурообразования, который достигается формируемой системой к моменту принудительного прекращения конкретного процесса. Вот почему достаточно строгое описание таких процессов может быть осуществлено при совместном анализе как роли гибкости макромолекул, так и динамики структурообразования в полимерных системах. Иными словами, анализ кинетики процессов в полимерных системах наряду с термодинамическими характеристиками их весьма важен для обоснованного научного прогноза. Это тем более существенно, что как в живой природе, так и во многих вариантах химических технологий осуществляются взаимные переходы гомофазных и гетерофазных полимерных систем, причем истинное равновесное состояние практически никогда не реализуется.

Во 2-м издании книги большее внимание уделено способам количественной оценки гибкости (жесткости) макромолекул, а также кинетическим аспектам агрегатных и фазовых переходов в полимерных системах. Включен новый раздел, посвященный реологии растворов и расплавов полимеров. Коренной переработке подвергнуты также разделы, связанные с синтезом полимеров, описанием свойств и превращений природных волокнообразующих полимеров. Наряду с целлюлозой определенное внимание уделено хитину и хитозану, являющимся интересными волокнообразующими полимерами. Введен раздел, посвященный химии и физикохимии фибриллярных белков: фиброину, кератину, коллагену. Примеры и задачи, приведенные во втором издании книги, взяты из исследовательской и технологической практики авторов книги.

Включен также ряд контрольных вопросов, примеров и задач, приведенных в следующих книгах: “Практикум по высокомолекулярным соединениям” (Под ред. В.А. Кабанова; М.: Химия, 1985. 224 с.); *Д. Фрайфелдер* “Физическая биохимия” (Пер. с англ. под ред. З.А. Шабаровой. М.: Мир, 1980. 580 с.);

Дж. Оудиан "Основы химии полимеров" (Пер. с англ. под ред. В.В. Коршака. М.: Мир, 1974. 614 с.); Дж. Робертс, Н. Кассерио "Основы органической химии" (Пер. с англ. под ред. А.Н. Несмеянова. М.: Мир, 1968. Ч. 1, 592 с.; Ч. 2, 550 с.).

К сожалению, за последние годы в учебной и научно-технической литературе в области физики, химии и химической технологии полимеров наметилась тенденция к определенному терминологическому произволу. Сдерживающего влияния "Энциклопедии полимеров", а также постоянных усилий в этом направлении Комиссии по номенклатуре ИЮПАК оказывается все же недостаточно. Это обстоятельство побудило нас включить в новое издание книги "Словарь терминов" (Приложение 1), который дал бы возможность читателю ориентироваться в спорных случаях. Кроме того, учитывая существенные сложности со справочной литературой, в книге даны приложения, включающие справочный табличный материал, необходимый для решения предлагаемых задач и примеров. При его формировании были использованы данные, приведенные в периодической литературе, а также в книгах: Справочник по физической химии полимеров. В двух томах. Т. 1.: А.Е. Нестеров "Свойства растворов и смесей полимеров" (Киев: Наукова думка, 1984. 374 с.); Т. 2: В.П. Привалко "Свойства полимеров в блочном состоянии" (Киев: Наукова думка, 1984. 330 с.); А.Е. Нестеров, Ю.С. Липатов "Фазовое состояние растворов и смесей полимеров" (Киев: Наукова думка, 1987. 168 с.).

Мы убеждены, что насыщение учебного курса "Химия и физикохимия полимеров" конкретными примерами и задачами будет способствовать более эффективному его усвоению. Ведь этот курс – базисный в подготовке специалистов в области синтеза и переработки полимеров. Конечно, возможны и иные подходы в совершенствовании учебного процесса подготовки специалистов в области химии, физики и технологии полимеров.

Благодарим наших коллег Л.А. Щербину, Т.А. Бочарову и Т.А. Оботурову за неоценимую помощь в технической подготовке этого издания.

Выражаем свою искреннюю признательность профессорам В.Н. Кулезневу и О.И. Начинкину за ценные замечания, сделанные при просмотре и рецензировании рукописи.

Надеемся, что читатель благосклонно примет эту книгу, а мы, в свою очередь, будем благодарны ему за благожелательные критические замечания.

## ВВЕДЕНИЕ

Известно, что производство полимерных материалов развивается по трем основным направлениям: пластические массы, химические волокна и эластомеры (каучуки). Пожалуй, особенно сложным в технологическом отношении является получение химических волокон, причем наибольшие трудности представляют регулируемые процессы структурообразования полимеров при формировании волокна.

Четкую грань между перечисленными выше тремя группами полимеров провести трудно. Для многих из них пригодны одинаковое сырье. Например, сложные и простые эфиры целлюлозы, многие карбо- и гетероцепные полимеры применяются в качестве сырья для изготовления как пластмасс, так и волокон; некоторые волокна, например типа "спандекс", изготавливаются на основе эластомеров и т.д.

Многие способы синтеза волоконобразующих полимеров, методы изучения их свойств одинаковы для всех основных групп полимерных материалов.

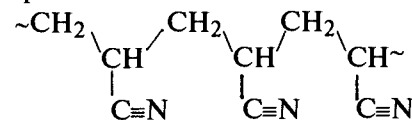
Волоконобразующие полимеры могут быть классифицированы:

- а) по форме макромолекул;
- б) по химическому строению основной цепи;
- в) по происхождению.

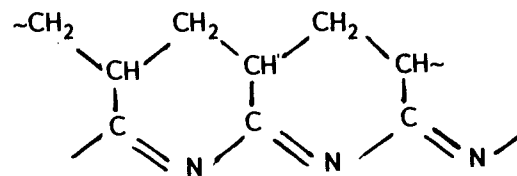
### Классификация по форме макромолекул

1. *Линейные полимеры.* Макромолекулы таких полимеров представляют собой цепи из последовательно соединенных элементарных звеньев.

2. *Лестничные полимеры* получают в большинстве случаев в результате двухступенчатых обработок. Например, полиакрилонитрил



после термической обработки образует структуру такого типа:

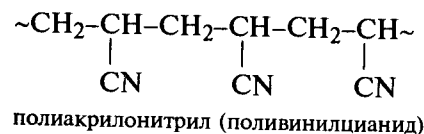
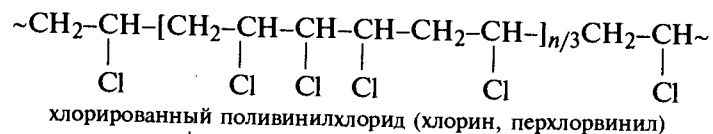
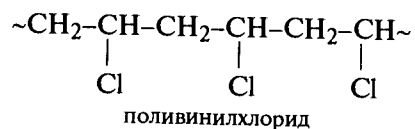
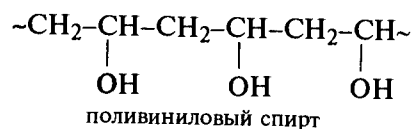
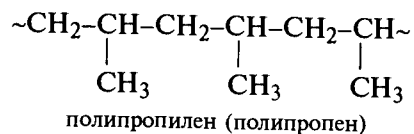
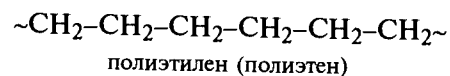


3. *Разветвленные полимеры.* Получить прочные волокна на основе разветвленных полимеров не удается вследствие затруднений, возникающих при их ориентации и формировании равномерной структуры. Однако разветвленные полимеры, в том числе и привитые сополимеры, представляют существенный интерес в качестве добавок к линейным волокнообразующим полимерам или смесям различных полимеров с целью достижения большей структурной однородности формируемых волокон.

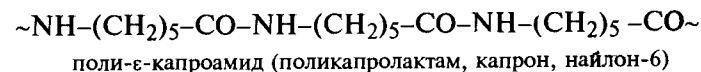
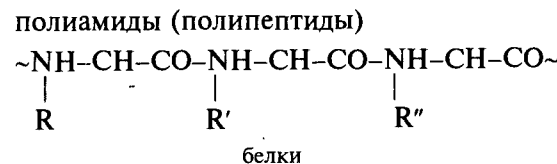
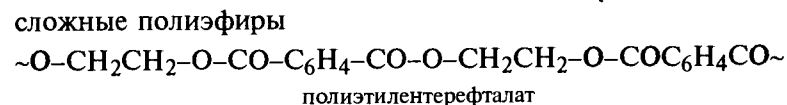
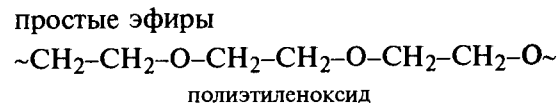
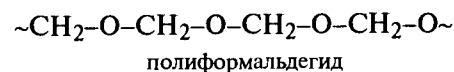
*Классификация по химическому строению основной полимерной цепи*

Названия полимеров образуются из приставки "поли" и названия элементарного звена полимерной цепи (мономера).

*Гомоцепные полимеры.* Главные цепи этих полимеров построены из одинаковых атомов. Среди них основное место занимают карбоцепные полимеры, главные цепи которых состоят только из атомов углерода:



*Гетероцепные полимеры.* Главные цепи этих полимеров содержат атомы различных элементов. К ним, например, относятся:



*Классификация по происхождению*

1. *Натуральные (природные) волокнистые материалы* – шерсть, натуральный шелк, хлопок, лубяные волокна (лен, кенаф, джут и др.).

2. *Искусственные волокнистые материалы.* получаемые химической переработкой природного сырья (растительного или животного) с выделением и очисткой соответствующего полимера (целлюлозы, белков).

3. *Синтетические волокнистые материалы,* изготовляемые путем синтеза полимеров из различных низкомолекулярных соединений (мономеров).

Комплекс структурно-механических свойств полимерных материалов (волокон, пленок и др.) определяется:

- средней степенью полимеризации;
- полидисперсностью;
- химическим строением полимеров;
- однородностью химического состава;
- надмолекулярной организацией и морфологией полимеров.

Последний фактор обусловлен особенностями формирования полимерного материала: переводом высокомолекулярного вещества в вязкотекучее состояние растворением или плавлением и последующим отверждением его во внешнем силовом поле. Скорость протекания всех этих процессов предопределяется гибкостью макромолекул, а направление и степень завершенности – особенностями фазовых равновесий. Вместе с тем процессы синтеза и переработки полимеров никогда не реализуются в технологической практике как равновесные, а прекращаются на стадии, на которой достигается некоторый компромисс между приемлемыми качественными и количественными характеристиками полимерного субстрата, с одной стороны, и технико-экономической эффективностью – с другой.

В связи с этим изложение физико-химических проблем получения и переработки волокнообразующих полимеров будет проведено в такой последовательности:

методы оценки молекулярных масс и полидисперсности полимеров;

анализ способов оценки гибкости макромолекул как фундаментальной характеристики высокомолекулярных соединений;

растворимость полимеров и свойства их разбавленных растворов;

процессы структурообразования полимеров в различных агрегатных и фазовых состояниях;

физико-химические аспекты синтеза волокнообразующих полимеров;

физико-химические свойства природных волокнообразующих полимеров.

В конце каждой главы даются примеры, задачи и упражнения по рассмотренной проблеме.

## МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАССА, ПОЛИДИСПЕРСНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ

В настоящее время накоплена обширная информация об основных факторах, определяющих физико-механические свойства полимерных материалов, в частности волокон и пленок.

Это, во-первых, молекулярная масса, полидисперсность и гибкость макромолекул, причем гибкость полимерных цепей является фундаментальной характеристикой высокомолекулярных соединений, качественно отличающей их от низкомолекулярных.

Во-вторых, это способы ассоциации макромолекул волокнообразующего полимера в жидком и твердом агрегатных состояниях.

Макромолекулы характеризуются резко выраженной анизотропией формы. Вследствие этого полимерные материалы могут быть изотропными и ориентированными. Именно это обстоятельство предопределяет особенности морфологии волокон и пленок. Эти полимерные материалы являются не монолитными структурами, а преимущественно ориентированными ажурными конструкциями, распределение пор и пустот в которых предопределяет многие их эксплуатационные свойства. Возможности создания такой архитектоники волокнистых и пленочных материалов непосредственно связаны с молекулярными характеристиками полимеров.

Следует отметить, что понятие “молекулярная масса” применительно к высокомолекулярным соединениям ограничивается следующими обстоятельствами.

Молекулярная масса – это некоторая усредненная характеристика, она применима только к линейным или разветвленным макромолекулам.

Для “сшитых” ковалентными связями макромолекул полимеров понятие “молекулярная масса” вообще теряет смысл: так, кусок пространственно-сшитого материала (например, эбонита, резины, кристалл алмаза) по сути – одна молекула.



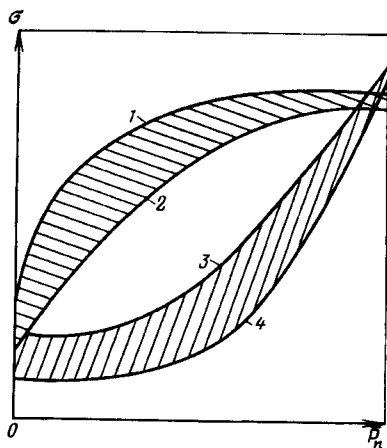


Рис. 1.1. Влияние средней степени полимеризации  $\bar{P}_n$  на предел прочности (1, 2) и устойчивость к многократным деформациям (3, 4) волокон  $\sigma$ . Волокнообразующие полимеры:

1, 3 — полужесткоцепные; 2, 4 — гибкоцепные. Заштрихованная область — механические характеристики реальных полимерных материалов

Весь комплекс физических и химических свойств волокнообразующих полимеров в существенной степени определяется размерами и химическим строением макромолекул, а также особенностями

их агрегации — надмолекулярной структурой.

Увеличение средней молекулярной массы (степени полимеризации) полимера приводит к повышению как прочностных, так и усталостных характеристик волокон (рис. 1.1).

**Вопрос.** Для получения равнопрочных волокон из полиэтилентерефталата и полипропилена необходимо использовать во втором случае более высокомолекулярные полимеры. Почему?

**Ответ.** При одинаковой степени ориентации прочность волокон зависит от суммарной энергии межмолекулярных и межструктурных контактов. Для реализации одинаковых энергетических эффектов в случае полипропилена требуются более длинные полимерные цепи, нежели в случае полиэтилентерефталата.

Полимеры представляют собой неоднородные системы в отношении как формы макромолекул, так и молекулярных масс. Такая физико-химическая неоднородность определяется условиями синтеза и очистки полимера. В отличие от низкомолекулярных соединений полимеры представляют собой смесь макромолекул различной молекулярной массы, часто различающихся даже по химическому составу (сополимеры, производные целлюлозы и хитозана, белки). Полимерные материалы (волокна, пленки) могут быть изготовлены и из смесей полимеров.

**Задача.** На основе разветвленных полимеров получить волокна с удовлетворительным комплексом механических свойств не удастся. Однако добавка разветвленных полимеров, синтезированных прививкой одного полимера на другой, уменьшает структурную неоднородность изделий из смесей двух волокнообразующих полимеров, природа которых идентична основной и привитым цепям. Волокна, получаемые из смесей таких несовместимых полимеров в присутствии привитых сополимеров, обладают высокими механическими показателями. Примером могут служить волокна на основе смесей вторичного аце-

тата целлюлозы и полиакрилонитрила в присутствии привитого сополимера ацетата целлюлозы и полиакрилонитрила, а также полиакрилонитрила и поливинилового спирта в присутствии сополимера на основе этих полимеров. Комплекс структурно-механических характеристик таких волокон зависит от соотношения полимерных компонентов в смеси.

Необходимо предложить метод разделения этих тройных смесей полимеров на составляющие компоненты.

**Решение.** Разделение смесей вторичного ацетата целлюлозы, полиакрилонитрила и их привитого сополимера может быть основано на различной растворимости компонентов. Так, вторичный ацетат целлюлозы количественно экстрагируется ацетоном. Остальные компоненты этой смеси в ацетоне неразстворимы. Затем, обрабатывая остаток 60%-м водным раствором KCN, в котором хорошо растворяется полиакрилонитрил и очень плохо — привитой сополимер, разделяют эти два компонента.

Разделение смеси поливинилового спирта, полиакрилонитрила и сополимера на их основе проводят аналогичным способом: экстракцией поливинилового спирта водой, обработкой остатка водным раствором диметилформамида (DMF), в котором растворяется привитой сополимер и не растворяется полиакрилонитрил.

Если разделение разнородных по химическому составу макромолекул может быть осуществлено сравнительно просто, то разделение очень длинных одинаковых по строению молекул на индивидуальные соединения невозможно из-за практической идентичности свойств соседних членов гомологического ряда.

В связи с этим молекулярные массы полимеров являются некоторыми средними величинами, значения которых получаются различными в зависимости от способа вычисления.

## 1.1. СРЕДНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАССЫ

Если  $N_i$  — число молекул с молекулярной массой  $M_i$ , то средняя величина молекулярной массы смеси полимергомологов  $\bar{M}$  будет определяться по формуле

$$\bar{M} = \sum (N_i M_i^{a+1}) / \sum (N_i M_i^a), \quad (1.1)$$

где  $a$  — степень усреднения.

В соответствии с этим различают среднечисленную, средневзвешенную и  $Z$ -среднюю молекулярную массу.

Среднечисленная молекулярная масса  $\bar{M}_n$  ( $a = 0$ ) имеет смысл среднегармонической величины:

$$\bar{M}_n = \sum_i (N_i M_i) / \sum_i N_i = 1 / \sum_i (f_i / M_i), \quad (1.2)$$

где  $f_i$  — массовая доля молекул с молекулярной массой  $M_i$ .

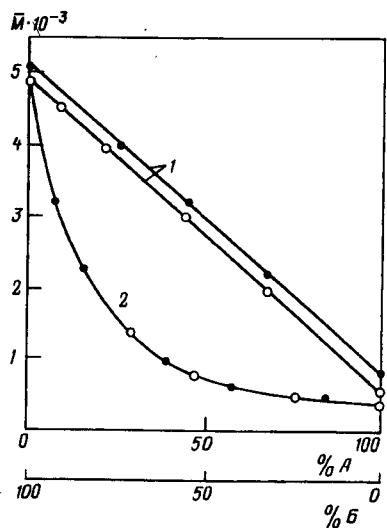


Рис. 1.2. Зависимость средневзвешенной  $\bar{M}_w$  (1) и среднечисленной  $\bar{M}_n$  (2) молекулярной массы от состава смесей полимераналогов:

$A$  и  $B$  – компоненты смеси, молекулярная масса которых  $M_A = 800$  и  $M_B = 5000$ ; • – вычислено; ○ – найдено экспериментально

Средневзвешенная молекулярная масса  $\bar{M}_w$  ( $a = 1$ ) определяется следующим образом:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i (N_i M_i^2)}{\sum_i (N_i M_i)} = \frac{\sum_i (f_i M_i)}{\sum_i (f_i)} \quad (1.3)$$

$Z$ -средняя молекулярная масса

$\bar{M}_Z$  ( $a = 2$ ) вычисляется так:

$$\bar{M}_Z = \frac{\sum_i (N_i M_i^3)}{\sum_i (N_i M_i^2)} = \frac{\sum_i (f_i M_i^2)}{\sum_i (f_i M_i)} \quad (1.4)$$

Могут быть вычислены  $\bar{M}$  и для других величин  $a$ , но на практике применяют лишь первые три усредненные молекулярно-массовые характеристики.

Можно показать, что для смеси одинаковых макромолекул  $\bar{M}_n = \bar{M}_w = \bar{M}_Z$ , а для полидисперсных систем  $\bar{M}_n < \bar{M}_w < \bar{M}_Z$ .

В настоящее время не существует универсального метода, обеспечивающего определение  $\bar{M}$  в практически важном интервале значений (т.е. от  $10^3$  до  $10^7$ ).

**Задача.** Сопоставить значения  $\bar{M}_n$  и  $\bar{M}_w$  для смеси двух фракций полимеров:

$$f_1 = 0,9; M_1 = 10^5;$$

$$f_2 = 0,1; M_2 = 10^4.$$

**Решение.**

$$\bar{M}_n = 1/(0,9 \cdot 10^{-5} + 0,1 \cdot 10^{-4}) = 52600;$$

$$\bar{M}_w = 0,9 \cdot 10^5 + 0,1 \cdot 10^4 = 91000.$$

Значения среднечисленной молекулярной массы оказываются более чувствительными к содержанию в полимере низкомолекулярных фракций, а средневзвешенной – к содержанию высокомолекулярных фракций (рис. 1.2).

Отсутствие общего метода определения молекулярных масс во всем практически реализуемом диапазоне и влияние на эту величину полидисперсности обуславливает необходимость применения для этой цели различных экспериментальных способов их оценки.

## 1.2. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СРЕДНЕЧИСЛЕННОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ

### 1.2.1. Химические методы

Линейная макромолекула имеет (в зависимости от химического строения полимера) различные концевые группы:  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NH}_2$  и др.

Определение числа концевых групп химическими и физико-химическими методами (спектрометрическими и др.) позволяет определить  $\bar{M}_n$  в диапазоне от  $10^3$  до  $10^5$ .

Если  $m$  – число концевых групп в макромолекуле (ее “основность”), а  $\mathcal{E}$  – ее эквивалентная масса, то

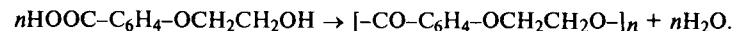
$$\bar{M}_n = \mathcal{E}m.$$

Поскольку  $\mathcal{E} = g/e$ , где  $g$  – навеска вещества, а  $e$  – общее число эквивалентов концевых групп, то

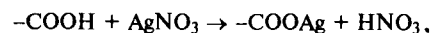
$$\bar{M}_n = mg/e. \quad (1.5)$$

**Задача.** Написать реакцию поликонденсации  $n$ -оксиэтоксibenзойной кислоты и рассчитать молекулярную массу полимера, если при определении концевых карбоксильных групп на титрование 3,0012 г полимера израсходовано  $2,6 \text{ см}^3$  0,01 н. раствора  $\text{AgNO}_3$ .

**Решение.** Синтез полимера на основе  $n$ -оксиэтоксibenзойной кислоты протекает по схеме



Концевые группы в этом полимере  $-\text{OH}$  и  $-\text{COOH}$ . При взаимодействии  $-\text{COOH}$  с  $\text{Ag}^+$  образуются труднорастворимые соли:



Рассчитываем число эквивалентов карбоксильных групп  $e_{-\text{COOH}}$ :

$$e_{-\text{COOH}} = 2,6 \cdot 0,01 / 1000 = 2,6 \cdot 10^{-5}.$$

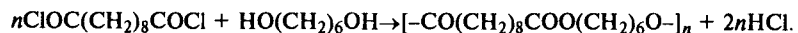
Так как число концевых групп  $\text{HOOC}-$  равно числу групп  $\text{HO}-$ , то общее число эквивалентов  $e$  составит  $e = 2,2,6 \cdot 10^{-5}$ .

Отсюда  $\bar{M}_n = 2 \cdot 3,0012 / 2 \cdot 2,6 \cdot 10^{-5} = 1,15 \cdot 10^5$ .

Аналогично находят  $\bar{M}_n$  при непрямом определении числа концевых групп.

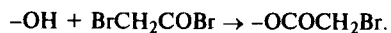
**Задача.** Написать реакцию поликонденсации хлорангидрида себациновой кислоты и гександиола-1,6 и рассчитать молекулярную массу  $\bar{M}_n$  образующегося полимера, если химическим анализом установлено, что после гидролиза хлорангидридной группы полимер содержит  $1,3 \cdot 10^{-5}$  экв/г групп HOOC-. При определении групп HO- в навеске 1,5003 г полимера после этерификации бромангидридом бромуксусной кислоты было обнаружено  $4,8 \cdot 10^{-4}$  экв. брома.

**Решение.** Взаимодействие реагирующих веществ описывается схемой



В результате реакции поликонденсации образуется полимер, на одном конце которого находится гидроксильная группа, а на другом - карбоксильная, получающаяся при гидролизе хлорангидридной группы.

Содержание концевых групп HO- удобно определять этерификацией полимера бромангидридом бромуксусной кислоты:



Таким образом, на одном конце полимерной цепи оказывается легко определяемый обычными методами бром.

Рассчитываем количество групп HO-  $e_{-\text{OH}}$  (в экв/г), приняв во внимание, что 1 экв. гидроксильных групп соответствует 1 экв. брома:

$$e_{-\text{OH}} = 4,8 \cdot 10^{-4} / 1,5003 = 3,2 \cdot 10^{-4}$$

Следовательно,

$$\bar{M}_n = 2 \cdot 1 / (3,2 \cdot 10^{-4} + 1,3 \cdot 10^{-5}) = 0,6 \cdot 10^4$$

Определение  $\bar{M}_n$  по концевым группам осложняется изменением природы и количества концевых групп некоторых макромолекул в результате побочных реакций: декарбоксилирования, окисления, солеобразования, этерификации и т.п. Среднеквадратичную ошибку определения  $\bar{M}_n$  или средней степени полимеризации  $\bar{P}$  (в %) можно вычислить по формуле

$$\sigma = q \bar{P} / 2, \quad (1.6)$$

где  $q$  - "потеря" (или "избыток") концевых групп, % (мол.).

**Задача.** При степени полимеризации  $\bar{P} \approx 100$  "потеря" концевых групп составляет 2% (мол.). Найти ошибку определения  $\bar{M}_n$ .

**Решение.**

$$\sigma = 2 \cdot 100 / 2 = 100\%$$

При высоких степенях полимеризации ошибка в определении концевых групп только на 0,1% (мол.) приводит к погрешности  $\bar{M}_n$  в два раза. Следовательно, применение химических методов определения молекулярных масс ограничивается точностью аналитического определения концевых групп в полимере. Метод концевых групп целесообразно применять при определении  $\bar{M}_n \leq 5 \cdot 10^4$ . Если в макромолекуле полимера содержатся боковые функциональные группы, аналогичные концевым, определение молекулярной массы химическим методом становится невозможным.

### 1.2.2. Физические методы

Значения  $\bar{M}_n$  можно оценивать по коллигативным свойствам растворов, которые определяются только количеством частиц. По навеске  $g$  и числу молей вещества  $N$  легко вычислить среднюю молекулярную массу:

$$\bar{M}_n = g / N$$

Эти свойства растворов обусловлены изменением парциальной свободной энергии ("химическим потенциалом"), т.е.

$$-\Delta\mu = \mu_1 - \mu_1^0 = RT \ln a^0, \quad (1.7)$$

где  $\mu_1$  и  $\mu_1^0$  - соответственно химический потенциал и стандартный химический потенциал;  $a^0$  - активность растворителя в растворе.

В бесконечно разбавленных растворах, где взаимодействием растворенных частиц можно пренебречь, изменение активности растворителя в растворе равно мольной доле растворенного вещества. Следовательно, оценивая изменение активности растворителя, можно определить молекулярную массу полимера. Активность растворителя  $a^0$  легко вычисляется из отношения равновесного давления паров растворителя (в изотермических условиях) соответственно над раствором ( $p$ ) и растворителем ( $p_0$ ), т.е.  $a^0 = p/p_0$ . Однако экспериментальное определение  $p/p_0$  затруднено. Поэтому широкое распространение получили другие методы оценки коллигативных свойств растворов:

- повышение температуры кипения раствора  $\Delta T_3$  - эбулиоскопия;
- понижение температуры замерзания раствора  $\Delta T_k$  - криоскопия;
- изотермическая дистилляция;
- определение осмотического давления  $\pi_0$  - осмометрия.

### Эбулиоскопия

В бесконечно разбавленных растворах активность растворителя в растворе становится близкой к активности чистого растворителя. В этих условиях изменение температуры  $\Delta T_3$ , необходимое для повышения давления паров от  $p$  до  $p_0$ , определяется уравнением

$$\lim(\Delta T_3/C)_{C \rightarrow 0} = (RT^2/\rho L_0)(1/M_i), \quad (1.8)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/(град·моль);  $T$  – температура кипения растворителя, К;  $\rho$  – плотность растворителя, г/см<sup>3</sup>;  $L_0$  – теплота парообразования, Дж/г;  $C$  – концентрация растворенного вещества, г/см<sup>3</sup>.

Так как  $C = g_i/b_p$ , где  $g_i$  – масса фракции полимера, а  $b_p$  – объем растворителя, то

$$\Delta T_3 = K_3 g_i / M_i, \quad (1.9)$$

где  $K_3 = RT^2/\rho b_p L_0$ .

Значение  $K_3$ , пересчитанное на 1000 г растворителя, получило название эбулиоскопической константы, величина которой определяется только химической природой выбранного растворителя (Приложение 4).

Для полидисперсного препарата имеем

$$\Delta T_3 = K_3 \sum_i (g/M_i). \quad (1.10)$$

Но так как  $g_i/g = f_i$ , то, согласно уравнениям (1.2) и (1.10),

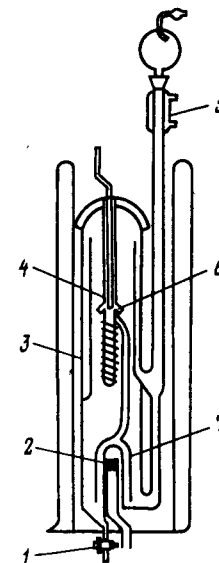
$$\Delta T_3 = K_3 g / \bar{M}_n. \quad (1.11)$$

Принципиальная схема эбулиометра представлена на рис. 1.3. В рабочий сосуд 3, снабженный обратным холодильником 5, наливают определенное количество растворителя. Жидкость нагревается до кипения при помощи нагревателя 2. Растворитель, закипающий под колоколом насоса Коттреля 7, частично конденсируется на ограничителе 6, внутрь которого вставлена термопара 4, связанная с регистрирующим прибором. Насос Коттреля устраняет перегревы жидкости и обеспечивает равномерность кипения. Затем прибор охлаждается. Через обратный холодильник 5 вводят навеску полимера, после чего жидкость вновь доводят до кипения. Фиксируют разность температур кипения растворителя и раствора. После окончания опыта раствор сливают через патрубок 1.

Достоинство эбулиоскопического метода определения молекулярной массы заключается в том, что при этом удается определить число всех молекул высокомолекулярного вещества, включая наиболее низкомолекулярные фракции.

Рис. 1.3. Принципиальная схема эбулиометра.

1 – патрубок для слива раствора; 2 – нагреватель; 3 – рабочий сосуд; 4 – датчик температуры; 5 – обратный холодильник; 6 – отсекагель; 7 – насос Коттреля



Область применимости эбулиоскопического метода определяется чувствительностью датчика температуры. При возможности фиксации значений  $\Delta T_3 = 10^{-3}$  град., например с помощью термисторов, удается оценить молекулярные массы до  $5 \cdot 10^4$ . Существенное значение имеет также удачный выбор растворителя.

**Вопрос.** Какой из растворителей: ацетон, бензол или хлороформ – наиболее пригоден для определения молекулярной массы поливинилацетата эбулиоскопическим методом?

**Ответ.** Точность определения молекулярной массы эбулиоскопическим методом тем выше, чем больше величина  $\Delta T_3$ . При выбранном  $\bar{M}_n$  значения  $\Delta T_3$  возрастают при увеличении  $K_3$ . Из трех перечисленных растворителей хлороформ характеризуется максимальным значением  $K_3$  (см. Приложение 4), а потому более пригоден для эбулиоскопического определения молекулярной массы поливинилацетата.

**Задача.** При полимеризации стирола в среде четыреххлористого углерода в присутствии пероксида бензоила образуется полимер – полистирол, характеризующийся небольшой молекулярной массой. После осаждения его из реакционной среды и очистки было проведено определение молекулярной массы эбулиоскопическим методом в бензоле.

Рассчитать среднюю молекулярную массу и степень полимеризации полистирола, если температура кипения бензольного раствора полимера с концентрацией 0,4 г на 1000 г растворителя выше температуры кипения чистого растворителя на 0,0003 град.

**Решение.** Значение эбулиоскопической константы бензола  $K_3 = 2,61$  рассчитано исходя из того, что в формуле (1.9)  $\rho b_p = 1000$  г, а величина  $g$  численно равна концентрации, выраженной в г/1000 г растворителя. Поэтому

$$\bar{M}_n = K_3 g / \Delta T_3 = 2,61 \cdot 0,4 / 0,0003 = 3500.$$

Поскольку молекулярная масса элементарного звена полистирола  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$  равна 104, то

$$\bar{P}_n = 3500 / 104 = 33.$$

### Криоскопия

Понижение температуры замерзания  $\Delta T_k$  раствора, при котором активность растворителя в растворе близка к активности чистого растворителя при температуре его плавления, связано с молекулярной массой следующим соотношением:

$$\lim(\Delta T_k/C)_{C \rightarrow 0} = (RT^2/\rho L_k)(1/M_i), \quad (1.12)$$

где  $L_k$  – теплота плавления в пересчете на 1 г растворителя.

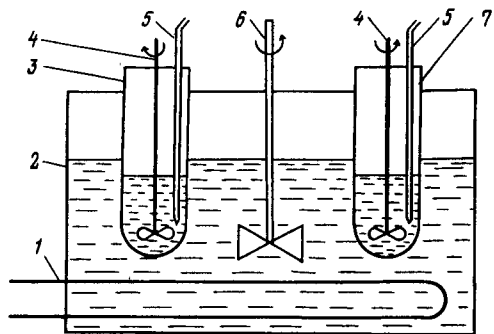


Рис. 1.4. Принципиальная схема криоскопа:

1 - охладитель; 2 - сосуд; 3 - криоскопическая ячейка с раствором; 4, 6 - мешалки; 5 - датчик температуры; 7 - криоскопическая ячейка с растворителем

Для полидисперсных препаратов

$$\Delta T_k = K_k g / \bar{M}_n \quad (1.13)$$

Значение  $K_k$ , пересчитанное на 1000 г растворителя, называется криоскопической константой (см. Приложение 5).

Принципиальная схема криоскопа представлена на рис. 1.4. В сосуд 2, заполненный низковязким силиконовым маслом и снабженный охладителем 1 и мешалкой 6, помещают криоскопические ячейки 7 (с растворителем) и 3 (с раствором заданной концентрации). Для перемешивания испытуемых жидкостей служат мешалки 4. При помощи датчиков 5 (термопары, термисторы и др.), соединенных с регистрирующим прибором, фиксируется разность температур замерзания растворителя и раствора  $\Delta T_k$ .

Криоскопический метод нашел применение преимущественно в области  $\bar{M}_n = 1 \cdot 10^3 \div 2 \cdot 10^4$ .

**Вопрос.** Для растворения полиамидов применяются серная и муравьиная кислоты, а также диметилсульфоксид (ДМСО). В каком из этих растворителей предпочтительнее проводить определение  $\bar{M}_n$  криоскопическим методом и почему?

**Ответ.** Из трех перечисленных растворителей максимальным значением  $K_k$  обладает серная кислота. Поэтому в данном растворителе величина  $\Delta T_k$  будет максимальной. Однако  $T_{пл}$  серной кислоты равна  $-39,5^\circ\text{C}$ , что приводит к экспериментальным затруднениям. В связи с этим для определения  $\bar{M}_n$  полиамидов более целесообразно использовать диметилсульфоксид.

**Задача.** Рассчитать молекулярную массу и степень полимеризации поликапроамида из криоскопических данных, если  $\Delta T_k$  для раствора в муравьиной

кислоте составляет  $0,0012$  град. при концентрации полимера  $0,3$  г/100 см<sup>3</sup> раствора.

**Решение.** Молекулярная масса элементарного звена поликапроамида  $-\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}-$  равна 113. Значение  $K_k = 2,77$ . Так как  $K_k$  рассчитана на 1000 г растворителя, то при плотности муравьиной кислоты  $1,22$  г/см<sup>3</sup>  $0,3$  г полимера содержится в 122 г раствора или в 121,7 г растворителя. Отсюда содержание полимера  $g$  в г/1000 г растворителя составит

$$g = 0,3 \cdot 1000 / 121,7 = 2,46.$$

Рассчитываем молекулярную массу  $\bar{M}_n$  и степень полимеризации  $\bar{P}_n$ :

$$\bar{M}_n = K_k g / \Delta T_k = 2,77 \cdot 2,46 / 0,0012 \approx 5680; \bar{P}_n = 5680 / 113 \approx 50.$$

### Изотермическая дистилляция

Если поместить растворы двух нелетучих веществ (одного с известной, а другого с неизвестной молекулярной массой) в одном растворителе в замкнутое пространство в изотермических условиях, то вследствие различной активности растворителя в каждом растворе будет происходить "перегонка" растворителя из одного открытого сосуда в другой до уравнивания активностей. В результате достижения равновесия будет достигнуто соотношение

$$\frac{n_1}{n_1 + n_p} = \frac{n_i}{n_i + n_p} \quad (1.14)$$

где  $n_1$  и  $n_i$  - число молей эталона и полимера соответственно;  $n_p$  - число молей растворителя;

$$n_1 = C_1 V_1 / M_1 \quad n_i = C_i V_i / M_i,$$

где  $C_1$  и  $C_i$  - массовые концентрации растворенных веществ;  $V_1$  и  $V_i$  - объемы соответствующих растворов.

В сильно разбавленных растворах  $n_1 \ll n_p$  и  $n_i \ll n_p$ . Поэтому при достижении равновесия имеем

$$C_1 / M_1 = C_i / M_i \quad (1.15)$$

Легко показать, что это равенство эквивалентно следующему:

$$\frac{V_1}{n_1 + n_p} = \frac{V_i}{n_i + n_p} \quad (1.16)$$

А для полидисперсного препарата имеем

$$C_1 / M_1 = \sum_i (C_i / M_i) = C / \bar{M}_n \quad (1.17)$$



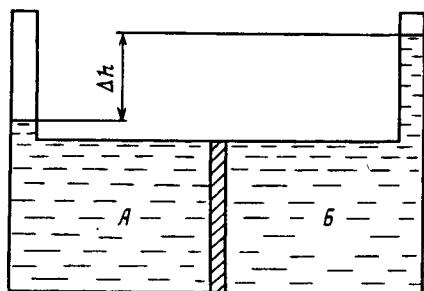


Рис. 1.6. Принципиальная схема осмометра. Пояснения в тексте

Сопоставляя уравнения (1.7) и (1.18), видим, что

$$\pi_0 = -(\mu_1 - \mu_1^0)/V_1,$$

т.е. величина осмотического давления однозначно характеризует изменение химического потенциала раствора при изменении его концентрации.

Принципиальная схема осмометра приводится на рис. 1.6. Сосуд, снабженный двумя одинаковыми капиллярами, разделен мембраной, которая способна пропускать только молекулы растворителя. В отсек А наливают растворитель, а в отсек Б – испытуемый раствор. Осмометр тщательно термостатируют. В результате осмоса объем жидкости в отсеке Б увеличивается до тех пор, пока гидростатическое давление столба жидкости в капилляре отсека Б не уравновесит величину осмотического давления.

Подставляя значения  $n$  из уравнения (1.20) в уравнение (1.18), получаем

$$\pi_0 = RTC_i/M_i, \quad (1.21)$$

или для полидисперсного продукта

$$\pi_0 = RT \sum_i (C_i/M_i) = RTC/\bar{M}_n. \quad (1.22)$$

Уравнение (1.18) применимо к идеальным системам, где взаимодействием между растворенными частицами можно пренебречь.

При переходе к реальной системе приходится учитывать возможные контакты между макромолекулами, что математически можно описать некоторым степенным рядом. Для изменения химического потенциала раствора справедлив следующий ряд:

$$-(\mu_1 - \mu_1^0) = (RTV_1 C_1/\bar{M}_n)(1 + BC + DC^2 + \dots). \quad (1.23)$$

Соответственно для осмотического давления

$$\pi_0 = (RTC/\bar{M}_n)(1 + BC + DC^2 + \dots). \quad (1.24)$$

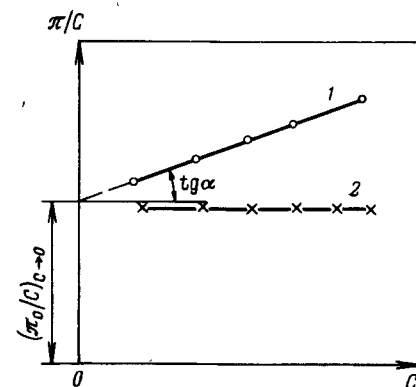


Рис. 1.7. Зависимость  $\pi_0/C = f(C)$  для растворов:

1 – в термодинамически хорошем растворителе; 2 – в  $\theta$ -растворителе

Такие уравнения называются вириальными, а коэффициенты  $B$ ,  $D$  и последующие – вириальными коэффициентами.

Осмотические свойства разбавленных растворов полимеров в большинстве случаев удовлетворительно описываются вириальным уравнением с двумя первыми членами:

$$\pi_0/C = (RT/\bar{M}_n)(1 + BC). \quad (1.25)$$

Уравнение (1.25) графически изображается прямой с тангенсом угла наклона  $\text{tg} \alpha = RTB/\bar{M}_n$ , после экстраполяции отсекающей на оси ординат отрезок, равный  $RT/\bar{M}_n$  (рис. 1.7).

Величина  $\pi_0/C$  называется приведенным осмотическим давлением; величина  $RT/\bar{M}_n = [\pi_0/C]_{C \rightarrow 0} = [\pi]$  – характеристическим осмотическим давлением (концентрация раствора  $C$  выражается в  $\text{г/см}^3$ ).

Следовательно, по результатам измерений осмотического давления молекулярная масса  $\bar{M}_n$  полимера может быть вычислена из уравнения

$$[\pi] = RT/\bar{M}_n, \quad (1.26)$$

где  $T$  – абсолютная температура, К;  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $R = 82,06 \text{ см}^3 \cdot \text{атм}/(\text{град} \cdot \text{моль}) = 8,314 \text{ Дж}/(\text{град} \cdot \text{моль})$ .

Обычно осмотическое давление одновременно определяют в 4–5 осмометрах, помещенных в один термостат, при различных концентрациях раствора.

Для определения молекулярной массы осмометрическим методом применяют два способа: “статический”, когда измеряется

равновесная разность уровней в осмометре, и "динамический", когда измеряется скорость проникновения растворителя через мембрану в зависимости от приложенного давления. В случае полимеров, растворимых в органических растворителях, обычно используют в качестве полупроницаемой мембраны пленку бактериальной целлюлозы, свежесформованный целлофан, а также поливинилспиртовую пленку.

Величину осмотического давления оценивают по измерению высоты столба жидкости в капилляре  $\Delta h$  (см. рис. 1.6). Если  $\rho$  – плотность раствора (практически равная плотности растворителя), то  $\pi_0$  (в Па) можно вычислить по формуле

$$\pi_0 = (\Delta h \rho / 1033,3) 10^5. \quad (1.27)$$

**Вопрос.** Объясните возможную причину завышенных значений  $\bar{M}_n$ , получаемых при использовании долго хранимых пленок-мембран.

**Ответ.** Одной из возможных причин получения завышенных значений  $\bar{M}_n$  при использовании мембран после длительного хранения является их старение, т.е. релаксационное уплотнение структуры, приводящее к понижению проницаемости пленки.

**Задача.** Рассчитать среднечисленную молекулярную массу и степень полимеризации поли- $\alpha$ -метилстирола, если при измерении осмотического давления при температуре 25 °С для его растворов в толуоле получены следующие данные:

$C \cdot 10^2$ , г/см <sup>3</sup> .....	0,30	0,50	0,78	0,98
$\Delta h$ , мм .....	0,98	1,65	2,83	3,75

Плотность толуола  $\rho = 0,8623$  г/см<sup>3</sup>.

**Решение.** Вычисляем осмотическое давление  $\pi_0$  по формуле (1.27), а затем отношение  $\pi_0/C$ , принимая во внимание, что  $C$  выражена в г/см<sup>3</sup>:

$\pi_0 \cdot 10^3$ , атм .....	0,80	1,38	2,36	3,13
$\pi_0/C$ .....	0,27	0,28	0,30	0,32

Аналитическое решение зависимости  $\pi_0/C =$  от  $C$  выражается уравнением прямой линии зависимости  $\pi_0/C = 0,24 + 8,062C$  (при этом  $\sigma^2 = 6,86 \cdot 10^{-6}$ ), в соответствии с которым  $(\pi_0/C)_{C \rightarrow 0} = [\pi_0] = 0,24$ .

Согласно формуле (1.26),

$$\bar{M}_n = 82,06(273 + 25)/0,24 = 102000;$$

$$\sim\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)\sim; M_0 = 118$$

$$\begin{array}{c} | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$

$$\bar{P}_n = 102000/118 = 860.$$

Точность измерения осмотического давления  $\pi_0$  зависит от правильности выбора мембраны. Осложняющими факторами являются:

а) "асимметрия мембраны" – разность уровней поднятия столба растворителей в обеих камерах осмометра, возникающая вследствие неоднородности структуры пленки;

б) значительная адсорбция макромолекул полимера из раствора поверхностью мембраны, приводящая к уменьшению числа частиц.

Применение структурно-однородных мембран на основе бактериальной целлюлозы, а также изотропных поливинилспиртовых пленок позволяет существенно уменьшить ошибку измерения осмотического давления, а следовательно, и молекулярной массы.

**Вопрос.** Объясните, почему невозможно определить осмометрическим методом  $\bar{M}_n$  полиакролеина, растворимого в диметилформамиде, при использовании целлюлозных или поливинилспиртовых мембран?

**Ответ.** Основной причиной, препятствующей правильному определению  $\bar{M}_n$  этого полимера осмометрическим методом, является взаимодействие между ОН-группами полимерного субстрата мембраны и сорбируемыми на ней макромолекулами полиакролеина.

Возможности определения молекулярной массы осмометрическим методом ограничиваются точностью отсчета  $\Delta h$ , а также проницаемостью мембраны для частиц исследуемого вещества. Наиболее достоверные значения  $\bar{M}_n$ , получаемые методом осмометрии, находятся в пределах от  $1 \cdot 10^4$  до  $7 \cdot 10^5$ .

### 1.3. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СРЕДНЕВЗВЕШЕННОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ

Средневзвешенная молекулярная масса  $\bar{M}_w$  может быть вычислена из данных, полученных при исследовании гидродинамических свойств разбавленных растворов полимеров (вискозиметрия, диффузия, ультрацентрифугирование), а также их оптических свойств (светорассеяние). Для молекулярных масс, определенных гидродинамическими методами, характерна существенная зависимость полученных значений  $\bar{M}_w$  от степени полидисперсности высокомолекулярного соединения и от применяемого растворителя. Отсюда возникает возможность оценки полидисперсности по результатам изучения гидродинамических свойств в различных растворителях. Применение гидродинамических способов определения  $\bar{M}_w$  требует предварительной калибровки по молекулярным массам. Метод светорассеяния является абсолютным.



Очевидно, что  $\Delta P = \Delta h \rho$ , где  $\Delta h$  – высота столба жидкости, а  $\rho$  – плотность жидкости.

Следовательно,

$$\eta = K' \rho t, \quad (1.30)$$

где  $K' = \pi r^2 \Delta h / (8 Q l)$  [ $K'$  – величина, постоянная для данного вискозиметра].

Так как плотность разбавленного раствора  $\rho$  и плотность растворителя  $\rho_0$  практически одинаковы, то  $\eta = K' t$ . Тогда  $\eta_{\text{отн}} = t/t_0$ , где  $t$  и  $t_0$  – время истечения раствора и растворителя.

Соответственно,

$$\eta_{\text{уд}} = (t - t_0)/t_0. \quad (1.31)$$

Вискозиметрическим методом обычно определяется средне-вязкостная молекулярная масса  $\bar{M}_v$ .

Значение  $[\eta]$  связано с величиной молекулярной массы следующей зависимостью (уравнение Марка–Хаувинка–Флори):

$$[\eta] = K_{\eta} \bar{M}_v^{\alpha}, \quad (1.32)$$

где  $K_{\eta}$  и  $\alpha$  – константы, определяемые экспериментально для данной системы полимер–растворитель при выбранной температуре.

Значение  $\alpha$  зависит от конформации макромолекул, термодинамического качества растворителя и температуры (см. гл. 2). Оно может изменяться от 0,5 для статистического молекулярного клубка в  $\theta$ -растворителе до 2,0 для абсолютно жесткой молекулы. Величина  $K_{\eta}$  имеет размерность дл/г, изменяется обычно в пределах от  $10^{-2}$  до  $10^{-5}$  и зависит от выбора системы полимер – растворитель, полидисперсности, разветвленности, тактичности полимера, температуры и других факторов. В этом отношении выбор значений  $K_{\eta}$  и  $\alpha$  для вычисления  $\bar{M}_v$  условен.

Значения  $K_{\eta}$  и  $\alpha$  для ряда волокнообразующих полимеров приведены в Приложении 6.

Для получения сопоставимых результатов по  $\bar{M}_v$  целесообразно для каждого полимера использовать регламентированные условия определения  $[\eta]$  (температура, растворитель) и постоянные значения  $K_{\eta}$  и  $\alpha$ .

**Вопрос.** Для сополимеров переменного состава, характеризующихся случайным статистическим распределением звеньев вдоль цепи, а также химической неоднородностью фракций (карбоцепные сополимеры, не полностью замещенные эфиры целлюлозы), определение  $K_{\eta}$  и  $\alpha$  не имеет смысла. Объясните причину этого утверждения.

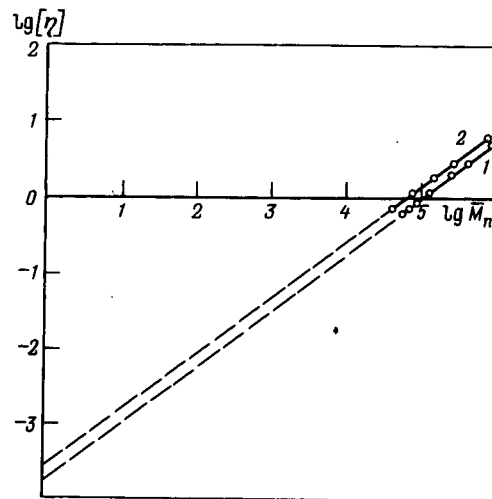


Рис. 1.10. Зависимость  $\lg[\eta] = f(\lg \bar{M}_n)$  для полиакрилонитрила в диметилформамиде при 25 °C:

1 – фракционированный; 2 – нефракционированный полимер

**Ответ.** Статистические сополимеры не являются соединениями постоянного химического строения и состава. Поэтому при определении значения  $\bar{M}_v$  можно подобрать значения  $K_{\eta}$  и  $\alpha$  лишь для данного препарата в данном растворителе. Другой образец этого сополимера, отличающийся хотя бы особенностями чередования звеньев полимерной цепи, а тем более химическим строением их, характеризуется иными гидродинамическими показателями, другими значениями  $K_{\eta}$  и  $\alpha$  при изотермических условиях.

Вместе с тем при одинаковом составе сополимеров, синтезированных в идентичных условиях, возможна оценка молекулярных масс вискозиметрическим способом на основании значений  $K_{\eta}$  и  $\alpha$ , определенных независимым способом. Например, для волокнообразующего сополимера акрилонитрила (40%), винилхлорида (58%) и *n*-стиролсульфокислоты (2%)  $K_{\eta} = 1,21 \cdot 10^{-4}$  и  $\alpha = 0,82$  в ацетоне при 25 °C.

**Задача.** Для вычисления значений  $K_{\eta}$  и  $\alpha$  для полиакрилонитрила, синтезированного полимеризацией в присутствии персульфата калия, полимер был подвергнут фракционированию. Получено 8 фракций, различающихся по величине  $[\eta]$ . Осмометрическим методом при 25 °C в диметилформамидных растворах были определены значения  $\bar{M}_n$  для каждой фракции. В тех же условиях были определены  $[\eta]$  и  $\bar{M}_n$  пяти образцов нефракционированного полиакрилонитрила. Результаты измерений приведены на рис. 1.10. Определить значения  $K_{\eta}$  и  $\alpha$ .

*Решение.* Логарифмируя уравнение (1.32), получаем

$$\lg[\eta] = \lg K_{\eta} + \alpha \lg \bar{M}_n.$$

Очевидно, что тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс равен  $\alpha$ . В данном случае он одинаков для прямых 1 и 2 (рис. 1.10) и составляет

$$\alpha = 0,33/0,50 = 0,66.$$

Значения  $K_{\eta}$  определяют, экстраполируя прямые 1 и 2 до пересечения с осью ординат ( $\lg \bar{M}_v = 0$ ). Для нефракционированного полиакрилонитрила

$$K_{\eta} = 2,37 \cdot 10^{-4}, \text{ для фракционированного } K_{\eta} = 17,5 \cdot 10^{-4}.$$

*Задача.* Для установления значений  $K_{\eta}$  и  $\alpha$  для растворов поливинилацетата в ацетоне были выделены узкие фракции, определены их молекулярные массы  $\bar{M}_n$  (осмометрически) и характеристические вязкости  $[\eta]$ . Оказалось, что для фракции с  $\bar{M}_n = 22500$   $[\eta] = 0,194$ , а для фракции с  $\bar{M}_n = 40000$   $[\eta] = 0,289$ .

Вычислить значения  $K_{\eta}$  и  $\alpha$ .

*Решение.* Составляем систему уравнений:

$$0,194 = K_{\eta} \cdot 22500^{\alpha};$$

$$0,289 = K_{\eta} \cdot 40000^{\alpha}.$$

Решая эту систему уравнений, находим  $K_{\eta}$  и  $\alpha$ :

$$0,289/0,194 = (40000/22500)^{\alpha}; \alpha = 0,686;$$

$$K_{\eta} = 0,194/22500^{0,686} = 2,0 \cdot 10^{-4}.$$

В некоторых случаях значение  $[\eta]$  может быть оценено по результатам определения  $\eta_{уд}$  при одной концентрации. Этот способ является применимым и достаточно точным только для тех систем полимер – растворитель, для которых график  $\eta_{уд}/C$  от  $C$  – прямая, а угол ее наклона – постоянный. Этот способ оценки  $[\eta]$  может быть использован для определения молекулярных характеристик волокнообразующих полимеров, синтезированных в одинаковых условиях. Для таких расчетов используют формулу Соломона–Сьюта:

$$[\eta] = 2(\eta_{уд} - \ln \eta_{отн})^{0,5} C^{-1}. \quad (1.33)$$

*Задача.* Рассчитать средневязкостную молекулярную массу и степень полимеризации полиэтилентерефталата, если относительная вязкость  $\eta_{отн}$  полимера в *o*-хлорфеноле при концентрации  $0,50$  г/100 см<sup>3</sup> равна  $1,340$ .

*Решение.* В соответствии с формулой (1.33) имеем

$$[\eta] = 2(0,34 - \ln 1,34)^{0,5} 0,5^{-1} = 0,87.$$

Элементарное звено полиэтилентерефталата



имеет молекулярную массу  $M_0 = 192$ . Для *o*-хлорфенола, являющегося растворителем этого полимера, при  $25^\circ\text{C}$  значения  $K_{\eta} = 6,56 \cdot 10^{-4}$ ,  $\alpha = 0,73$ .

Отсюда  $\bar{M}_v = 18950$  и  $\bar{P} = 18950/12 = 98$ .

Молекулярная масса, определяемая вискозиметрическим способом и называемая средневязкостной молекулярной массой  $\bar{M}_v$ , существенно зависит от наличия в полимере высокомолекулярных фракций:

$$\bar{M}_v = \sum_i f_i M_i = \left[ \frac{\sum_i (N_i M_i^{a+1})}{\sum_i (N_i M_i)} \right]^{1/a} \quad (1.34)$$

Средневязкостная молекулярная масса эквивалентна истинной молекулярной массе гипотетической однородной фракции с тем же значением  $[\eta]$ , что и у данного полимера.

Для относительно гибких макромолекул, когда  $0,5 \leq \alpha \leq 1$ ,  $\bar{M}_n \leq \bar{M}_v \leq \bar{M}_w$ . Для жестких молекул, когда  $\alpha > 1$ ,  $\bar{M}_v > \bar{M}_w$ . Отличия в значениях  $\bar{M}_v$  и  $\bar{M}_w$  иногда достигают 40%.

*Задача.* Рассчитать средневязкостную молекулярную массу  $\bar{M}_v$  и степень полимеризации  $\bar{P}$  поливинилового спирта (раствор в воде при  $25^\circ\text{C}$ ), если известны значения приведенных логарифмических вязкостей растворов:

$C$ , г/100 см <sup>3</sup> .....	0,1	0,2	0,3	0,4
$\ln \eta_{отн}/C$ .....	2,1	1,6	1,0	0,2

*Решение.* Графическая зависимость  $\ln \eta_{отн}/C - C$  для водных растворов поливинилового спирта дает  $[\eta] = 2,8$ . Аналитическое решение этой зависимости позволяет получить уравнение прямой линии:  $\ln \eta_{отн}/C = 2,8 - 6,3C$  (при этом  $\sigma^2 = 5,75 \cdot 10^{-3}$ ). При  $C \rightarrow 0$   $\ln \eta_{отн}/C = [\eta] = 2,8$ . Согласно уравнению (1.32) в соответствии с Приложением 6 имеем

$$K_{\eta} = 5,95 \cdot 10^{-4}; \alpha = 0,63; \bar{M}_v^{\alpha} = [\eta]/K_{\eta};$$

$$\bar{M}_v^{0,63} = 2,8/(5,95 \cdot 10^{-4}); \bar{M}_v = 6,7 \cdot 10^5; M_0 = 44; \bar{P}_n = 15350.$$

Вискозиметрическое определение средней молекулярной массы  $\bar{M}_v$  является наиболее удобным способом оценки этой важнейшей характеристики волокнообразующих полимеров и поэтому применяется как в лабораторных исследованиях, так и при оценке характеристик качества полимерного сырья. Значения  $K_{\eta}$  и  $\alpha$  в уравнении Марка–Хаувинка–Флори (1.32) для ряда волокнообразующих полимеров приведены в Приложении 6.

### Диффузионный метод

Вследствие теплового движения макромолекул в растворе происходит перемещение (диффузия) растворенного вещества в направлении от большей концентрации к меньшей. Если осторожно "наслоить" на поверхность раствора полимера с концентрацией  $C_1$  растворитель ( $C_0$ ), то постепенно граница раздела  $A-A$  будет размываться (рис. 1.11). Молекулы растворителя будут диффундировать в направлении  $x$  в раствор, а макромолекулы – в противоположном направлении, в слой растворителя. Изменение концентрации на отрезке  $dx$  называется градиентом концентрации. Скорость изменения концентрации в результате диффузии (скорость диффузии) описывается соотношением

$$\frac{dC}{dt} = \frac{d}{dx} \left( D \frac{dC}{dx} \right). \quad (1.35)$$

Коэффициент диффузии сферических частиц в растворе связан с температурой и силой трения при поступательном движении следующей зависимостью:

$$D_0 = kT / (6\pi r \eta_0), \quad (1.36)$$

где  $D_0$  – коэффициент диффузии при бесконечно большом разбавлении;  $k$  – константа Больцмана;  $T$  – температура, К;  $\eta_0$  – вязкость среды;  $r$  – радиус диффундирующей частицы.

Для молекулярного клубка сферической формы молекулярная масса пропорциональна  $r^3$ . Следовательно, молекулярная масса должна быть обратно пропорциональна  $D_0^3$ . Но так как форма молекулярного клубка в растворе существенно отличается от шарообразной, то вводят поправочные коэффициенты, характеризующие форму молекул. Молекулярная масса полимера вычисляется по формуле

$$\bar{M}_D = \frac{q_c}{D_0^3 (f/f_0)^3 \bar{v}}, \quad (1.37)$$

где  $q_c$  – постоянная, зависящая от температуры и вязкости растворителя;  $f/f_0$  – фактор формы молекулярного клубка (коэффициент относительного трения);  $\bar{v}$  – парциальный объем растворенного вещества.

**Задача.** Для определения парциального объема  $\bar{v}$  поливинилового спирта в воде был использован пикнометр. Масса пустого пикнометра была 12,7463 г, а заполненного водой и термостатированного при 20 °С составила 22,6712 г.

Раствор полимера был получен растворением 0,1236 г полимера в воде при 20 °С. Пикнометр, заполненный этим раствором, весил 22,7541 г.

Чему равен  $\bar{v}$  растворенного в воде поливинилового спирта, если плотность воды при 20 °С равна 9982 кг/м<sup>3</sup>?

**Решение.** Вычислим объем пикнометра:

$$V = (22,6712 - 12,7463) / 9,982 = 9,94 \text{ см}^3.$$

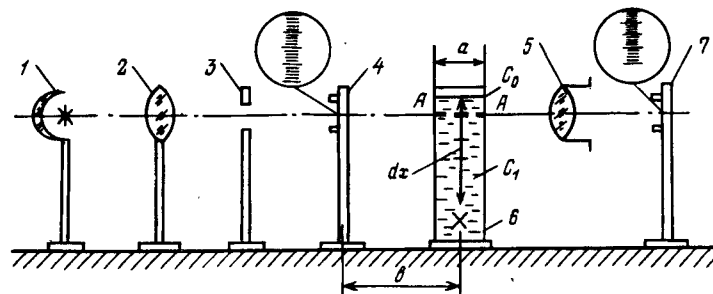


Рис. 1.11. Принципиальная схема установки для определения молекулярной массы полимеров диффузионным методом:

1 – источник света; 2 – линза; 3 – диафрагма; 4 – шкала; 5 – длиннофокусный объектив; 6 – рабочая кювета; 7 – регистрирующее устройство

Масса раствора в пикнометре

$$22,7541 - 12,7463 = 10,0078 \text{ г.}$$

Количество воды в растворе

$$10,0078 - 0,1236 = 9,8842 \text{ г.}$$

Объем, который занимает растворитель, –

$$9,8842 / 0,9982 = 9,90 \text{ см}^3.$$

Следовательно, парциальный удельный объем, занимаемый полимером в растворе, составляет

$$\bar{v} = (9,94 - 9,90) / 0,1236 = 0,327 \text{ см}^3/\text{г.}$$

Значение  $q_c$  определяют по формуле

$$q_c = (RT)^3 / (162\pi \eta_0^2 N_A^2), \quad (1.38)$$

где  $N_A$  – число Авогадро.

Фактор формы молекулярного клубка ( $f/f_0$ ) вычисляют из степени асимметрии клубка  $b/a$  (здесь  $b$  и  $a$  – соответственно малая и большая полуоси гипотетического эллипсоида вращения, в который вписан молекулярный клубок). Отношение  $b/a$  можно определить из формулы Куна:

$$\eta_{уд}/C = 2,5 + (1/16)(b/a)^2. \quad (1.39)$$

Значения  $f/f_0$  табулированы Герреном и Герцогом (табл. 1.2).

Коэффициент диффузии  $D$  существенно зависит от концентрации растворенного полимера. Поэтому обычно определяют значение коэффициента диффузии для растворов полимера при 4–5 различных концентрациях (но в области  $C < 1/[\eta]$ ), после чего экстраполяцией к  $C \rightarrow 0$  определяют  $D_0$ .

Таблица 1.2. Коэффициенты относительного трения  $f/f_0$  в зависимости от отношения осей  $b/a$  для вытянутых и сплюснутых эллипсоидов вращения

$b/a$ (при $b/a > 1$ ) $a/b$ (при $b/a < 1$ )	Эллипсоиды вытянутые $b/a > 1$	Эллипсоиды сплюснутые $b/a < 1$	$b/a$ (при $b/a > 1$ ) $a/b$ (при $b/a < 1$ )	Эллипсоиды вытянутые $b/a > 1$	Эллипсоиды сплюснутые $b/a < 1$
1	1,000	1,000	15	1,784	1,636
2	1,044	1,042	20	1,996	1,782
3	1,112	1,105	25	2,183	1,908
4	1,182	1,165	30	2,356	2,020
5	1,255	1,224	40	2,668	2,212
6	1,314	1,277	50	2,946	2,375
8	1,433	1,374	60	3,201	2,518
10	1,543	1,458	80	3,658	2,765
12	1,645	1,543	100	4,067	2,974

Зависимость  $D$  от концентрации может быть описана уравнением

$$D = D_0(1 + k_D C), \quad (1.40)$$

где  $k_D$  – эмпирический коэффициент, зависящий в изотермических условиях от выбора системы полимер – растворитель.

**Вопрос.** Как будут отличаться друг от друга значения  $D$  двух полимеров, различающихся по химическому составу, а следовательно, имеющих различную первичную структуру, но образующих в разбавленных растворах одинаковые по размерам статистические клубки?

Будут ли изменяться значения  $D$  при увеличении степени асимметрии молекулярного клубка?

**Ответ.** Если два различных полимера могут в одном и том же растворителе образовывать одинаковые по размерам молекулярные клубки, то инерционные силы макромолекул полимера с большей плотностью легче преодолевают сопротивление их движению со стороны молекул растворителя. Это проявляется в больших значениях  $D$  более плотного полимера. Объем, который занимает макромолекула, образующая статистический клубок с большей степенью асимметрии, оказывается большим. Вследствие этого сопротивление среды движению такой частицы возрастает, что приводит к уменьшению  $D$  [см. уравнение (1.36)].

Методы измерения коэффициента диффузии основаны на оценке скорости “размывания” границы между раствором полимера и растворителем.

Аналитически распределение градиента концентрации в направлении, перпендикулярном плоскости раздела, описывается следующим уравнением:

$$\frac{dC}{dx} = \frac{\Delta C}{(4\pi Dt)^{0,5}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right), \quad (1.41)$$

где  $\Delta C$  – изменение концентрации раствора;  $t$  – время от начала диффузии, с;  $x$  – расстояние рассматриваемого слоя от плоскости раздела, см.

Коэффициент диффузии полимера чаще всего оценивают по скорости изменения показателя преломления  $n$  раствора при диффузии макромолекул из более концентрированного раствора в чистый растворитель.

Известно, что для большинства органических соединений наблюдается линейная зависимость  $n$  от  $C$ , описываемая уравнением

$$n = n_0 + C \cdot dn/dC, \quad (1.42)$$

где  $n_0$  и  $n$  – показатели преломления растворителя и раствора соответственно.

Тангенс угла наклона этой прямой к оси абсцисс  $dn/dC$  называется инкрементом показателя преломления.

**Задача.** Рассчитать инкремент показателя преломления  $dn/dC$  раствора полистирола в толуоле, если с помощью дифференциального рефрактометра получены следующие значения разности показателя преломления раствора и растворителя:

$\Delta n \cdot 10^3$ , г/см <sup>3</sup> .....	8,63	5,77	3,99
$\Delta n \cdot 10^3$ .....	1,98	1,29	0,876

**Решение.** Рассчитаем значения  $\Delta n/\Delta C$ . Получим соответственно 0,229; 0,224; 0,219. Среднее значение  $\Delta n/\Delta C = 0,224$ .

Прямая пропорциональность между  $n$  и  $C$  позволяет выразить градиент концентрации через градиент показателя преломления:

$$\left(\frac{dC}{dx}\right)\left(\frac{dn}{dC}\right) = \frac{dn}{dx}$$

Вследствие этого уравнения (1.41) может быть записано в следующем виде:

$$\frac{dn}{dx} = \frac{\Delta n}{(4\pi Dt)^{0,5}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right), \quad (1.43)$$

где  $\Delta n = n - n_0$ .

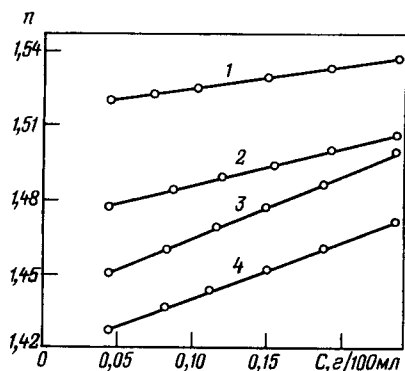


Рис. 1.12. Зависимость показателя преломления растворов перхлорвинила в различных растворителях от концентрации растворов. Растворители:

1 - хлорбензол; 2 - диметилсульфоксид; 3 - циклогексанон; 4 - диметилформамид

**Вопрос.** При определении молекулярной массы хлорированного полихлорвинила (перхлорвинила) диффузионным способом были измерены значения  $D_0$  при 25 °С в различных растворителях: циклогексаноне, диметилформамиде, диметилсульфоксиде, хлорбензоле. Объясните, какой из этих растворителей предпочтительнее для измерения  $D_0$ , если зависимость показателя преломления растворов полимера от концентрации графически изображается прямыми, приведенными на рис. 1.12.

**Ответ.** Увеличение угла наклона прямой  $n = f(C)$  соответствует возрастанию инкремента показателя преломления и его градиента. В соответствии с уравнением (1.43) это свидетельствует об уменьшении  $D_0$ . Так как коэффициент диффузии  $D_0$  связан обратной кубической зависимостью с  $\bar{M}_D$ , то очевидно, что в циклогексаноне и диметилформамиде значения  $\bar{M}_D$  могут быть определены с большей точностью.

Принципиальная схема установки для определения молекулярной массы диффузионным способом была приведена на рис. 1.11.

От источника света 1 через линзу 2 и диафрагму 3 параллельный пучок света попадает на рабочую кювету и, преломившись, через длиннофокусный объектив - на регистрирующее устройство. На дно кюветы наливают раствор полимера определенной концентрации, а сверху осторожно "наслаивают" чистый растворитель. Кювету тщательно термостатируют. В результате взаимной диффузии изменяется концентрация раствора, а следовательно, и показатель преломления.

Для измерения  $\Delta n$  применяют различные способы. Проиллюстрируем возможность определения  $\Delta n$  при помощи метода Ламма. Метод основан на том, что на пути пучка света помещается шкала 4. При фотографировании ее через раствор с постоянной концентрацией  $C$  на фотопластинке получается изображение равномерной шкалы. При изменении  $C$  в результате диффузии происходит сдвиг штрихов шкалы, аналогично тому, как это показано на рис. 1.13.

Если  $a$  - ширина кюветы,  $b$  - расстояние между шкалой и серединой слоя по оптической оси, а  $\tau$  - стандартное расстояние между штрихами, то

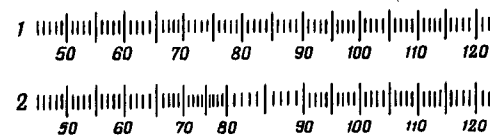
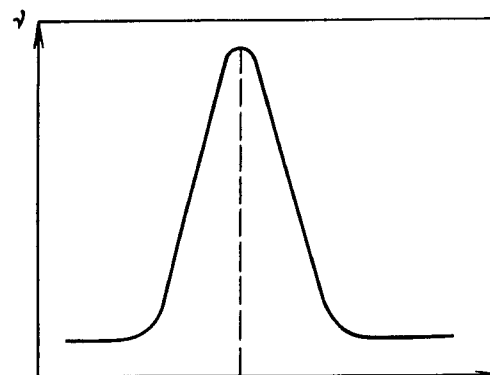


Рис. 1.13. Смещение штрихов стандартной шкалы на границе раствор - растворитель. Шкалы 1 и 2 - до и по истечении времени  $t$  соответственно

ние между штрихами, то

$$D = F^2 / (4\pi\tau v), \quad (1.44)$$

где  $F = ab(n - n_0)$ .

Фотографируют шкалу через равные интервалы времени.

При проведении измерений при различных температурах  $T_{оп}$  полученные данные следует привести к стандартным условиям (25 °С), что легко сделать, умножив экспериментальные значения  $D$  на  $K^0$ , определяемый по формуле

$$K^0 = (25/T_{оп})(\eta_{оп}/\eta_{25}), \quad (1.45)$$

где  $\eta_{25}$  и  $\eta_{оп}$  - вязкости растворителя при 25 °С и температуре определения.

**Задача.** Пересчитать коэффициент диффузии поливинилового спирта в воде на температуру 25 °С, если при 30 °С получено  $D = 2,7 \cdot 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с;  $\eta_{30} = 0,8007$ ;  $\eta_{25} = 0,8937$ .

**Решение.**

$$K_0 = (25/30)(0,8007/0,8937) = 0,7466;$$

$$D = 2,7 \cdot 10^{-7} \cdot 0,7466 = 2,01 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}.$$

Преимущество диффузионного метода перед другими методами определения средневзвешенной молекулярной массы  $\bar{M}_w$  заключается в том, что при этом способе макромолекулы нахо-

Таблица 1.3. Значения  $K_D$  и  $b$  в соотношении (1.47) для ряда систем полимер-растворитель

Система полимер - растворитель	Диапазон $\bar{M} \cdot 10^{-6}$	$K_D \cdot 10^8, \text{ м}^2/\text{с}$	$-b$
Полистирол - тетрагидрид углерода	0,7-0,04	1,20	0,55
Полистирол - дихлорэтан	1,32-0,25	1,12	0,56
Полистирол - толуол	1,90-0,51	1,66	0,51
Полиметилметакрилат - хлороформ	4,32-0,07	4,5	0,60
Полибутилметакрилат - хлороформ	8,0-0,04	3,9	0,59
Полифенилметакрилат - бутилацетат	1,1-0,023	2,52	0,56
Поли- $\beta$ -винилнафталин - бензол	1,23-0,07	3,5	0,57
Полиакрилонитрил - диметилформамид	0,20-0,05	2,19	0,58
Полиакриламид - вода	0,534-0,02	0,848	0,69
Поливиниловый спирт - вода	-	5,5	0,68

дятся в не возмущенном внешними факторами (механическими, электрическими и др.) состоянии.

Средние значения молекулярных масс, определенные на основании диффузионных и вискозиметрических измерений, описываются формулой

$$\bar{M}_{Dv} = \left\{ \sum_i (f_i M_i) \sum_i \left[ f_i M_i^{-(\alpha+1)/3} \right] \right\}^{-1} \quad (1.46)$$

Обычно  $\bar{M}_n < \bar{M}_D < \bar{M}_w$ , причем разница между  $\bar{M}_D$  и  $\bar{M}_w$  достигает 10-15%.

Зависимость коэффициента диффузии от молекулярной массы может быть описана следующим равенством:

$$D_0 = K_D \bar{M}_{Dv}^{-b}, \quad (1.47)$$

где  $K_D$  - коэффициент, характерный для данной системы полимер - растворитель;  $b$  - величина, обусловленная формой макромолекулы ( $b \geq 0,5$ ).

Значения  $K_D$  и  $b$  приведены в табл. 1.3.

**Задача.** Рассчитать молекулярную массу полистирола из диффузионных данных, если коэффициент диффузии полистирола в дихлорэтано оказался равным  $1,2 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ .

**Решение.** Согласно формуле (1.46) и табл. 1.3 имеем  $K_D = 1,12 \cdot 10^{-4}$ , а  $-b = 0,56$ , поэтому

$$\lg \bar{M}_D = \frac{\lg D_0 - \lg K_D}{-b} = \frac{2,9700}{0,56} = 5,3036; \bar{M}_D = 2,02 \cdot 10^5.$$

### Ультрацентрифугирование

С явлением диффузии макромолекул в растворе связано самопроизвольное распределение частиц по вертикали. Это распределение описывается гипсометрическим законом Лапласа:

$$h = \frac{RT \ln(C_1 / C_2)}{M_i g}, \quad (1.48)$$

где  $C_1$  и  $C_2$  - концентрации вещества на нулевой отметке и высоте  $h$ ;  $g$  - ускорение силы тяжести.

Каждая частица (макромолекула) в растворе находится под действием двух сил: силы тяжести и теплового движения. В равновесном состоянии в столбе жидкости (раствора) концентрация одинаковых по массе и размеру частиц сверху меньше, чем внизу. Определяя концентрацию вещества на двух уровнях по высоте столба жидкости, можно оценить величину молекулярной массы. Однако для достижения такого равновесия требуется практически бесконечное время, потому что установлению такого седиментационного равновесия препятствует броуновское движение частиц. Для сокращения длительности опыта можно увеличить сообщаемое частицам ускорение.

Сущность метода ультрацентрифугального определения  $\bar{M}_w$  заключается в многократном увеличении ускорения частиц путем создания интенсивного центробежного поля. Схема устройства ультрацентрифуги представлена на рис. 1.14. Ротор 3, выполненный из дюрала или титанового сплава, приводится во вращение масляной или воздушной турбиной 1 или же специальным электроприводом. Кювету 5 с испытуемым раствором укрепляют в роторе. Ее уравнивает противовес - чаще всего кювета с эталонным раствором. В зависимости от конструкции прибора и цели эксперимента ротору может быть сообщено вращение с частотой от  $30 \cdot 10^3$  до  $150 \cdot 10^3 \text{ мин}^{-1}$ , что соответствует увеличению ускорения частиц на три-четыре десятичных порядка.

В процессе ультрацентрифугирования при оседании частиц полимера появится граница раздела растворитель - раствор (А - А) [см. рис. 1.14], которая будет постепенно перемещаться ко дну кюветы. Следовательно, под влиянием центробежного поля будет происходить изменение концентрации раствора в выбранном сечении кюветы. Наиболее распространенным способом контроля процесса осаждения является рефрактометрический. При помощи оптического контрольно-отсчетного уст-

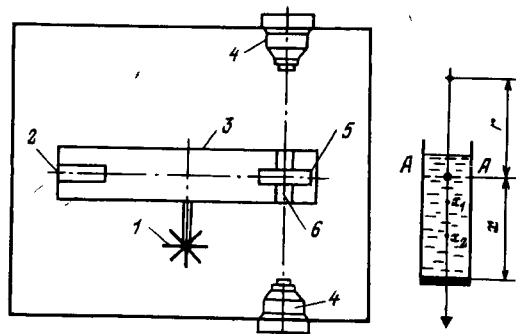


Рис. 1.14. Принципиальная схема ультрацентрифуги:  
1 – турбина; 2 – противовес; 3 – ротор; 4 – оптическое контрольно-отсчетное устройство; 5 – рабочая кювета; 6 – “окно”

ройства фиксируется изменение показателя преломления раствора во времени.

Определение молекулярной массы при помощи ультрацентрифуги принципиально можно осуществить либо в состоянии равновесия, либо по скорости осаждения макромолекул. Если  $r$  – расстояние в момент  $t$  от частицы до оси вращения, а  $\omega$  – угловая скорость, то изменение химического потенциала раствора в результате осаждения можно выразить следующим образом:

$$\mu_1 - \mu_1^0 = \omega^2 r^2 / 2. \quad (1.49)$$

Активность частицы (макромолекулы)  $a^0$  находится по формуле

$$a^0 = \exp [-\omega^2 r^2 / (2RT)]. \quad (1.50)$$

С увеличением угловой скорости активность осаждаемых частиц снижается. Скорость осаждения частиц  $dr/dt$  при заданной угловой скорости  $\omega$  и положении раздела  $r$  фиксируется с помощью оптической системы ультрацентрифуги 4.

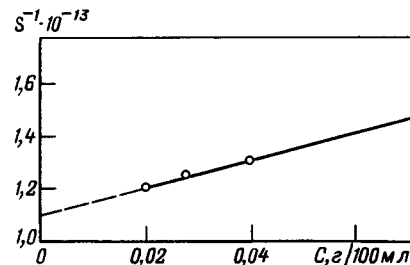
Скорость движения частиц, отнесенная к ускорению центростремительного поля, называется константой седиментации  $S$ :

$$S = (dr/dt) / (\omega^2 r). \quad (1.51)$$

Единица измерения  $S$  в системе СГС – 1 см/(с·дин). Практической мерой является 1 сведберг =  $10^{-13}$  см/(с·дин) =  $10^{-10}$  м/(с·Н).

Величина  $S$  зависит от молекулярной массы, концентрации полимера и типа растворителя. Значение  $S$ , экстраполированное к бесконечному разбавлению, называется константой седимен-

Рис. 1.15. Зависимость  $S^{-1} = f(C)$  для растворов триацетата целлюлозы в диметилсульфоксиде



тации при бесконечном разбавлении  $S_0$ . При конечных концентрациях раствора  $S$  вычисляют по кинетике смещения границы раздела в кювете ультрацентрифуги:

$$S = \ln(r_2/r_1) / [\omega^2(t_2 - t_1)]; \quad r_i = a_0 - b_0/G, \quad (1.52)$$

где  $a_0$  – расстояние метки кюветы до оси вращения;  $b_0$  – расстояние границы раздела до метки;  $G$  – фотографическое увеличение.

**Задача.** Рассчитать константу седиментации для 0,5%-го раствора натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы в 1%-м растворе NaCl, если при замере через каждые 7 мин при скорости вращения ротора 11700 мин<sup>-1</sup> получены следующие значения  $r_1$  и  $r_2$ :

$r_1$ .....	5,87	5,82	5,77	5,67
$r_2$ .....	5,92	5,87	5,82	5,77

**Решение.** При расчете по формуле (1.52) получены следующие значения  $S \cdot 10^{12}$ : 8,85; 8,92; 9,00; 18,24. Среднее значение равно  $S = 1,112 \cdot 10^{-11}$  см/(с·дин)<sup>-1</sup>.

**Задача.** Определить константу седиментации при бесконечном разбавлении для растворов триацетата целлюлозы в диметилсульфоксиде, если известны концентрации растворов и соответствующие константы седиментации:

$C, \text{ г/100 см}^3$ .....	0,020	0,028	0,040	0,075
$S \cdot 10^{13} \text{ см/(с·дин)}^{-1}$ .....	0,83	0,78	0,75	0,64

**Решение.** Строим график зависимости  $1/S$  от  $C$  (рис. 1.15). Экстраполируем прямую к нулевой концентрации и находим  $1/S_0 = 1,08 \cdot 10^{13}$ . Отсюда  $S_0 = 0,926 \cdot 10^{-13}$  см/(с·дин).

Молекулярная масса по данным седиментации может быть рассчитана по формуле

$$\bar{M}_{DS} = (S_0 / D_0) [RT / (1 - \bar{v}\rho_0)], \quad (1.53)$$

где  $\bar{v}$  – парциальный объем полимера;  $\rho_0$  – плотность растворителя.

Очевидно, что для данной системы полимер – растворитель необходимо независимое определение коэффициента диффузии  $D_0$ .

**Задача.** Определить молекулярную массу полиэтилена из данных по седиментации его растворов в дифениле при температуре 123 °С, если  $S_0 = 0,8312 \cdot 10^{-13}$  см/(с·дин),  $D_0 = 1,2 \cdot 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с,  $R = 8,313 \cdot 10^7$  эрг/(град·моль), а найденное методом флотации полимера в электромагнитном поле значение  $1 - \bar{v}\rho_0 = 0,216$ .

Таблица 1.4. Значения  $K_S$  и  $b$  в уравнении (1.54) для некоторых полимеров

Полимер	Растворитель	Температура, °C	Диапазон $M \cdot 10^{-5}$	$K_S \cdot 10^2$	$b$
Полистирол	Циклогексан	35	0,1–10	1,69	0,52
	Метилэтилкетон	20	7,5–55	5,89	0,56
Полиметилметакрилат	Этилацетат	20	1–10	3,05	0,52
	Бензол	20	0,34–93	6,76	0,53
Полиметилфенилен	Толуол	20	0,056–2,7	1,10	0,48
Полиакрилонитрил	Диметилформамид	25	0,48–2,7	2,5	0,62
Поливиниловый спирт	Вода	20	0,0135–0,9	13,8	0,60
Поливинилацетат	Метилэтилкетон	25	0,17–12	10,5	0,62
Поликарбонат	Тетрагидрофуран	20	0,085–2,66	13,3	0,64
Целлюлоза	Кадоксен	20	1,15–7,45	2,46	0,60
	Щелочный натрий – железовиннокислый комплекс	20	0,5–6,5	1,01	0,57
Этилцеллюлоза	Этилацетат	20	0,275–0,609	4,6	0,63
Этилоксиэтилцеллюлоза	Вода	20	0,99–3,1	3,1	0,64
	Этилацетат	20	0,93–15	1,0	0,81
Нитрат целлюлозы	Ацетон	20	1,9–2,5	13,2	0,63

Решение. Вычисленное по формуле (1.53) значение  $\bar{M}_{DS} = 1,06 \cdot 10^5$ .

Константа седиментации связана с молекулярной массой соотношением

$$S_0 = K_S \bar{M}_S^{1-b}. \quad (1.54)$$

В табл. 1.4 приводятся значения  $K_S$  и  $b$  для некоторых волоконобразующих полимеров.

Для многих карбоцепных полимеров выполняется приближенное уравнение

$$K_S = 1,6[\eta].$$

Для средних значений молекулярной массы, определенной по скорости седиментации, справедливо следующее соотношение:

$$\bar{M}_{SD} = \frac{\sum (f_i M_i^{(2-\alpha)/3})}{\sum (f_i M_i^{-(1+\alpha)/3})}. \quad (1.55)$$

Обычно  $\bar{M}_n < \bar{M}_{DS} \approx \bar{M}_v < \bar{M}_w$ .

Задача. Рассчитать молекулярную массу полиизопрена из данных ультрацентрифугирования его растворов в октане при 20 °C;  $S_0 = 5,24$  см/(с·дин);  $K_S = 6,1 \cdot 10^{-2}$ ;  $b = 0,620$ .

Решение. Согласно формуле (1.54)

$$5,24 = 6,1 \cdot 10^{-2} \bar{M}_{DS}^{1-0,620};$$

$$\bar{M}_{DS}^{0,380} = 5,24 / (6,1 \cdot 10^{-2}); \bar{M}_{DS} = 1,23 \cdot 10^5.$$

Молекулярная масса полимера при сравнительно небольшой интенсивности центробежного поля [частота вращения ротора  $(30-50)10^3$  мин<sup>-1</sup>] может быть оценена из равновесного распределения вещества по длине кюветы. Такое равновесное распределение концентрации, обусловленное равновесием между центробежной силой и силой диффузии, называется седиментационным. В этом случае определяют  $Z$ -среднюю молекулярную массу  $\bar{M}_Z$  ( $\bar{M}_{\eta S}$ ):

$$\bar{M}_Z = \frac{2RT \ln(C_2 / C_1)}{(1 - \bar{v} \rho_0) \omega^2 (x_2^2 - x_1^2)}, \quad (1.56)$$

где  $x_1$  и  $x_2$  – расстояние от линий раздела до дна кюветы (см. рис. 1.14).

Определение концентрации полимера проводится рефрактометрически.

Задача. Рассчитать  $Z$ -среднюю молекулярную массу  $\bar{M}_Z$  поликапроамида в муравьиной кислоте, если исходная концентрация 0,2 г/100 см<sup>3</sup>, а при установившемся седиментационном равновесии при 20 °C и скорости ультрацентрифуги 48 тыс. мин<sup>-1</sup>:

$$x_1 = 4,17 \text{ см} \quad C_1 = 102,52\% \text{ от исходной}$$

$$x_2 = 4,22 \text{ см} \quad C_2 = 103,93\% \text{ от исходной}$$

Значение  $1 - \bar{v} \rho_0$ , определенное флотационным методом при 20 °C, равно 0,163.

Решение. Рассчитываем  $\bar{M}_Z$  по формуле (1.56):

$$\bar{M}_Z = \frac{2 \cdot 8,314 \cdot 10^7 \cdot 2,3 \cdot \lg(103,93 / 102,52) 293}{0,163(48000 / 60)^2(4,22^2 - 4,17^2)} = 15200.$$

Недостатком способа седиментационного равновесия является его длительность.



### 1.3.2. Метод светорассеяния

Принцип этого метода определения молекулярной массы состоит в измерении углового распределения рассеянного раствором полимера монохроматического света.

Рассеяние света жидкостями вообще и растворами полимеров в частности обусловлено флуктуациями плотности вследствие теплового движения частиц. Флуктуации плотности раствора приводят к оптической неоднородности среды. Появляются статистические флуктуационные образования, объемы которых малы по сравнению с величиной длины волны падающего света, взятой в третьей степени ( $\lambda^3$ ). Такие образования обуславливают возникновение осмотических сил, стремящихся к уравниванию свойств системы в каждой точке раствора. Степень рассеяния монохроматического света раствором (мутность)  $\tau^0$  связана с осмотическим давлением реального раствора следующим соотношением, известным как уравнение Дебая:

$$\tau^0 = \frac{32(3,14)^3 n_0^2 (n - n_0)^2}{3\lambda^4 N_A C \left[ \frac{\partial(\pi_0 / RT)}{\partial C} \right]}, \quad (1.57)$$

где  $n_0$  и  $n$  – показатели преломления растворителя и раствора соответственно;  $N_A$  – число Авогадро.

Учитывая, что  $\pi_0 = (RT/M_i)(C + BC^2)$ , после ряда преобразований получаем следующую зависимость мутности от величины молекулярной массы:

$$\frac{HC}{\tau^0} = \frac{1}{M_i} + \frac{2BC}{RT}; \quad (1.58)$$

здесь  $H$  – величина, характерная для данной системы полимер – растворитель:

$$H = \frac{32(3,14)^3 n_0^2 (\Delta h / \Delta C)^2}{3\lambda^4 N_A}. \quad (1.59)$$

**Задача.** Вычислить значение постоянной в уравнении Дебая для растворов полистирола в толуоле, если известно, что  $n = 1,5013$ , а  $\Delta h / \Delta C = 3,38 \cdot 10^{-2}$  при  $\lambda = 546$  нм.

**Решение.** Согласно уравнению (1.59),

$$H = \frac{32(3,14)^3 1,5013^2 (3,38 \cdot 10^{-2})^2}{3(5460 \cdot 10^{-8})^4 6,023 \cdot 10^{23}} = 1,58 \cdot 10^{-7}.$$

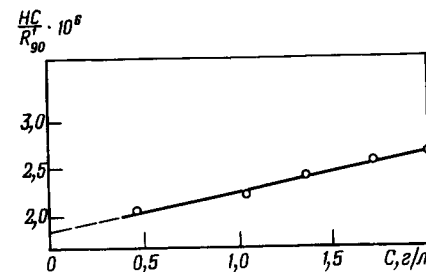


Рис. 1.16. Зависимость  $\frac{HC}{R_{90}} = f(C)$  для растворов полистирола в толуоле

Точность определения молекулярно-массовых и конформационных характеристик молекул зависит от нефелометрических характеристик используемого растворителя. Значения мутности некоторых растворителей приведены в Приложении 7.

Выше отмечалось, что осмотическое давление является характеристикой изменения химического потенциала раствора и обусловлено активностью растворенного вещества  $a^0$ . Можно показать, что мутность системы увеличивается при увеличении активности растворенных частиц. Иными словами, с повышением  $a^0$  возрастает доля рассеянного света. Интенсивность рассеянного света  $I_\theta$ , наблюдаемого под углом  $\theta$  к падающему монохроматическому лучу, называется оптической анизотропией растворенных частиц полимера и изменяется при изменении угла наблюдения. Оптическая анизотропия этих частиц состоит в том, что величина интенсивности рассеяния неодинакова вдоль различных осей молекулярного клубка. Зависимость интенсивности рассеянного света от угла наблюдения рассеянного луча называется соотношением (числом) Рэлея, или приведенной интенсивностью:

$$R_{\theta i} = r^2 I / I_0, \quad (1.60)$$

где  $I$  и  $I_0$  – интенсивность рассеянного и падающего света соответственно;  $r$  – расстояние от частицы до наблюдателя.

На практике при определении мутности часто вычисляют величину  $R_{\theta i}$ , а не  $\tau^0$ . Поэтому

$$\frac{HC}{R_{\theta i}} = \frac{1}{M_i} + \frac{2BC}{RT}. \quad (1.61)$$

При малых значениях  $C$  зависимость  $HC/R_{\theta i} = f(C)$  выражается прямой, отсекающей при  $C \rightarrow 0$  на оси ординат отрезок,

равный обратной величине молекулярной массы (рис. 1.16):

$$\left| \frac{HC}{R_{\theta i}} \right|_{C \rightarrow 0} = \frac{1}{M_i} \quad (1.62)$$

Так как общее рассеяние раствора представляет собой сумму рассеяний каждой частицы, то

$$R_{\theta}^0 = \sum_i R_{\theta i}^0 = H \sum_i C_i M_i = H C \bar{M}_w \quad (1.63)$$

**Задача.** Рассчитать молекулярную массу полистирола в толуоле, если мутность для толуола  $R_{90}^0 = 17,8 \cdot 10^{-6}$ , а для растворов полимера получены следующие значения:

$C \cdot 10^2, \text{ г/см}^3$	0,200	0,175	0,140	0,110	0,050
$R_{90} \cdot 10^6, \text{ см}^{-1}$	140	126	112	98	54
$H = 1,58 \cdot 10^{-7}$					

**Решение.** Приведенную интенсивность рассеяния света молекулами полимера  $R'_{90}$  получаем, вычитая из  $R_{90}$  раствора значение  $R_{90}^0$  растворителя:

$$R'_{90} = R_{90} - R_{90}^0. \text{ Затем рассчитываем } (HC/R'_{90}) \cdot 10^6: 2,58; 2,55; 2,35; 2,16; 2,18.$$

Строим график зависимости  $HC/R'_{90}$  от  $C$  (см. рис. 1.16). Экстраполяцией к  $C = 0$  находим

$$\left| HC/R_{90} \right|_{C \rightarrow 0} = 1,98 \cdot 10^{-6}.$$

По формуле (1.62) вычисляем молекулярную массу:

$$\bar{M}_Z = \frac{1}{\left| HC/R_{90} \right|_{C \rightarrow 0}} = 5,05 \cdot 10^5.$$

Для изучения светорассеяния растворов полимеров применяют нефелометры различного типа (рис. 1.17). Пучок монохроматического света от источника  $I$  параллелизуется в оптической системе  $2$  и  $3$  и через оптическое устройство  $4$  поступает в прибор  $5$ . Испытуемый раствор, предварительно тщательно очищенный от примесей, помещают в кювету  $6$ . Часть света, преломляясь, проходит через раствор и гасится в "черной трубе"  $7$ .

Рассеянный свет фиксируется фотоумножающим устройством  $8$  и регистрируется измерительным прибором  $9$ . Перемещая устройство  $8$  по окружности, можно наблюдать интенсивность света  $I$  под различными углами. Угловое распределение интенсивности рассеяния света называется индикатриссой светорассеяния.

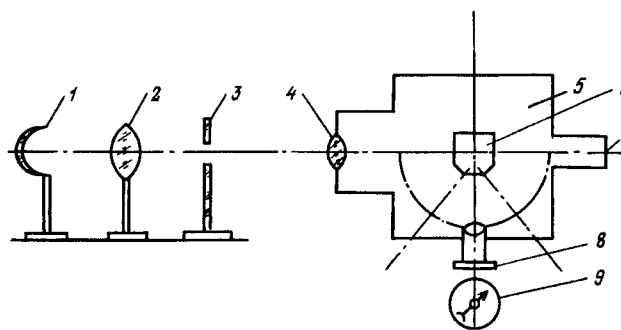


Рис. 1.17. Принципиальная схема нефелометра:

1 - источник монохроматического света; 2 - линза; 3 - диафрагма; 4 - монохроматор; 5 - корпус прибора; 6 - кювета; 7 - "черная труба"; 8 - фотоумножающее устройство; 9 - регистрирующее устройство

Если частицы малы по сравнению с  $\lambda/20$ , то распределение симметрично относительно  $\theta = 90^\circ$ . Если размеры молекулярного клубка  $\geq \lambda$ , то рассеяние света частицей несимметрично и определяется формой макромолекулы.

Существует два основных метода интерпретации результатов измерений для растворов макромолекул: метод асимметрии и метод двойной экстраполяции.

#### Метод асимметрии

Метод асимметрии основан на измерении интенсивности луча монохроматического света под двумя дополнительными углами:  $\theta$  и  $(180 - \theta)$ . Величина  $I_{\theta}/I_{180-\theta}$  называется коэффициентом асимметрии.

По графику зависимости  $1/(Z - 1) = f(C)$  определяют характеристическое значение  $[Z]$ . Вследствие существенного влияния интерференции рассеянного излучения внутри молекулярного клубка в расчетную формулу вводится так называемый фактор внутренней интерференции:

$$\Phi \left\{ \theta, \left( \frac{[\bar{h}^2]}{\lambda^2} \right)^{1/2} \right\},$$

где  $[\bar{h}^2]^{1/2}$  - среднеквадратичное расстояние между концами цепи, свернутой в статистический клубок;

$$\left[ \frac{HC}{R_{\theta}^0 (1 - \cos^2 \theta)} \right]_{C \rightarrow 0} = \frac{1}{\bar{M}_w \Phi \left\{ \theta, \left( \frac{[\bar{h}^2]}{\lambda^2} \right)^{1/2} \right\}} \quad (1.64)$$

Таблица 1.5. Характеристическая асимметрия  $[Z]$  и относительные размеры  $([\overline{h^2}]/\lambda^2)^{1/2}$  частиц различной структуры

$(\overline{h^2}/\lambda^2)^{1/2}$	Палочка	Клубок	Сфера	$(\overline{h^2}/\lambda^2)^{1/2}$	Палочка	Клубок	Сфера
0,05	1,006	1,014	-	0,45	1,620	2,283	-
0,10	1,032	1,065	1,058	0,50	1,753	2,534	5,292
0,15	1,070	1,135	-	0,55	1,895	2,796	-
0,20	1,127	1,257	1,257	0,60	1,971	3,060	-
0,25	1,210	1,410	-	0,65	2,058	3,303	-
0,30	1,279	1,585	1,700	0,70	2,106	3,521	-
0,35	1,372	1,790	-	0,75	2,160	3,745	-
0,40	1,495	2,020	2,692	0,80	2,200	3,915	-

Значения  $\Phi \{ \theta, ([\overline{h^2}]/\lambda^2)^{1/2} \}$  табулируются в зависимости от формы, которую приобретает макромолекула в растворе (табл. 1.5).

**Задача.** Рассчитать характеристическую асимметрию  $[Z]$  и размеры макромолекулы фракции полиметилметакрилата в ацетоне ( $n_D = 1,3391$ ), если известно:

$C, \text{ г/100 см}^3$ .....	0,05	0,08	0,10	0,15	0,19
$Z$ .....	1,40	1,38	1,35	1,32	1,29

**Решение.** Вычисляем соответствующие значения  $1/(Z-1)$ : 2,5; 2,6; 2,8; 3,1; 3,4 и строим график зависимости  $1/(Z-1)$  от  $C$  (рис. 1.18). При экстраполяции к  $C = 0$  получаем  $1/(Z-1) = 2,18$ , откуда  $[Z] = 1,458$ . По табл. 1.5 находим для палочкообразной частицы при  $[Z] = 1,413$ :

$$([\overline{h^2}]/\lambda^2)^{1/2} = 0,38.$$

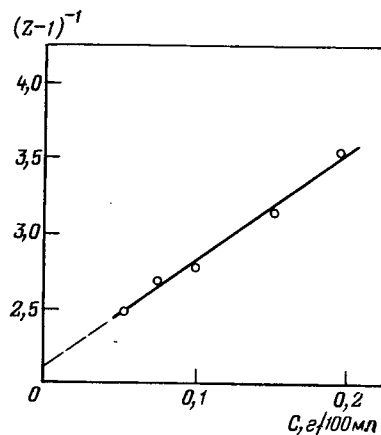


Рис. 1.18. Зависимость  $(Z-1)^{-1} = f(C)$  для растворов полиметилметакрилата в ацетоне при 25 °С

Поскольку определение интенсивности проводили при  $\lambda = 546$  нм, можно рассчитать размеры макромолекулы. Имеем

$$([\overline{h^2}]/5460^2)^{1/2} = 0,38; [\overline{h^2}]^{1/2} = 20,75 \text{ нм.}$$

Найденное значение необходимо разделить на показатель преломления чистого растворителя - ацетона:

$$[\overline{h^2}]^{1/2} = 20,75/1,3391 = 15,49 \text{ нм.}$$

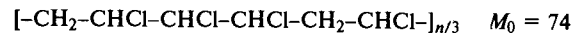
### Метод двойной экстраполяции

Метод двойной экстраполяции (метод Зимма) основан на определении  $R_\theta$  для различных значений  $C$  и  $\theta$ . На рис. 1.19 представлен график зависимости  $HC/R_\theta = f[\sin^2(\theta/2) + KC]$ . Значение постоянной  $K$  выбирают таким образом, чтобы произведение  $KC_{\text{max}}$  равнялось нескольким единицам.

Затем проводят экстраполяцию к  $C = 0$  для всех измерений при каждой величине  $\theta$ . Получается сетка, изображенная на рис. 1.19 (диаграмма Зимма). Точка пересечения двух экстраполяционных прямых ( $C = 0$  и  $\theta = 0$ ) на оси ординат дает значения  $\overline{M}_Z^{-1}$ .

**Задача.** Рассчитать молекулярную массу и степень полимеризации фракции перхлорвинила из данных по светорассеянию его растворов в диоксане, если при обработке полученных результатов по методу Зимма на оси ординат отсекается отрезок, равный  $7 \cdot 10^{-6}$  моль/г.

**Решение.**



Так как отсекаемый на оси ординат отрезок равен  $1/\overline{M}_Z = 7 \cdot 10^{-6}$ , то

$$\overline{M}_Z = 1,43 \cdot 10^5; \overline{P} = 1,43 \cdot 10^5 / 74 = 1,93 \cdot 10^3.$$

Присутствие даже ничтожных количеств пыли в растворителе вносит очень большую ошибку в результаты измерения молекулярных характеристик полимеров. Данные о мутности ряда растворителей приводятся в Приложении 7.

**Вопрос.** Определение молекулярной массы полиэтилена высокой плотности методом светорассеяния часто приводит к значительным ошибкам. Объясните возможную причину этого явления.

**Ответ.** Возможная причина ошибок при определении  $\overline{M}_Z$  - влияние присутствующих в образце остатков твердых катализаторов полимеризации.

В зависимости от способа определения средние молекулярные массы полидисперсных образцов полимеров имеют различные значения (рис. 1.20).

**Вопрос.** Чем объясняются различия в значениях средних молекулярных масс полидисперсных образцов полимеров при определении их различными методами?

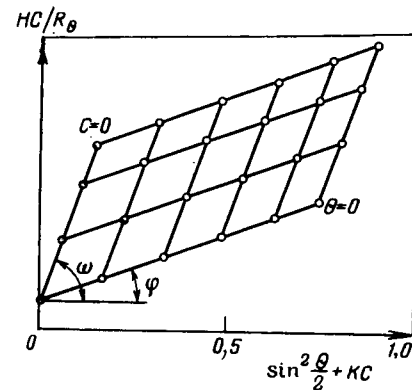


Рис. 1.19. Диаграмма Зимма

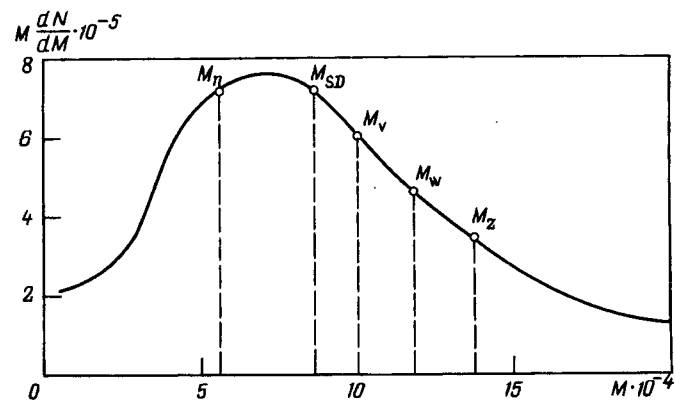


Рис. 1.20. Соотношение между различными значениями средних молекулярных масс в  $\theta$ -растворителе:

$\bar{M}_n$  – среднечисленная;  $\bar{M}_{SD}$  – седиментационная;  $\bar{M}_v$  – средневязкостная;  $\bar{M}_w$  – средневзвешенная;  $\bar{M}_z$  – Z-средняя

*Ответ.* При вычислении средних значений молекулярных масс полидисперсных полимеров определяющее влияние оказывает содержание низко- или высокомолекулярных фракций на физические характеристики, служащие для расчета  $\bar{M}$ .

При вычислении  $\bar{M}$  на основании оценки коллигативных свойств разбавленных растворов полимеров существенно влияют низкомолекулярные и олигомерные фракции. При оценке гидродинамических характеристик определяющую роль играют высокомолекулярные фракции.

#### 1.4. ПОЛИДИСПЕРСНОСТЬ

Физико-механические свойства материалов зависят не только от средней молекулярной массы, но и от вида распределения полимерных цепей по молекулярным массам. При одном и том же значении средней молекулярной массы комплекс эксплуатационных свойств полимера тем лучше, чем уже распределение по молекулярным массам, т.е. чем больше доля полимерных цепей, приближающихся по длине к среднему значению.

Теоретические функции распределения по молекулярным массам можно вывести из кинетики реакций синтеза полимера при определенном механизме процесса. Однако различные побочные процессы, протекающие как при синтезе, так и при выделении полимера из реакционной смеси, часто существенно

изменяют полидисперсность, характер молекулярно-массового распределения (ММР).

Изучение ММР осуществляют путем фракционирования полимера подходящим способом, главным образом – методами дробного растворения и осаждения. При добавлении к раствору полимера значительных количеств осадителя или при охлаждении происходит осаждение части полимера. Условием равновесия между двумя фазами в бинарной системе является равенство химических потенциалов в обеих фазах (см. гл. 2). Температура, при которой происходит разделение фаз ( $T_p$ ), определяется упрощенным уравнением

$$T_p^{-1} = \theta^{-1} \left( 1 + \frac{\kappa}{M_i^{0,5}} \right), \quad (1.65)$$

где  $\kappa$  – постоянная для данной системы полимер – растворитель;  $\theta$  – температура.

Разделение полимера на фракции изменением температуры получило название термоградиентного метода фракционирования.

Следовательно,  $\theta$ -температура является температурой фракционирования, при которой начинается растворение (или осаждение) полимера с бесконечно большой молекулярной массой.

*Задача.* Вычислить значение  $\theta$ -температуры для 0,5%-го раствора перхлорвинила в смеси дихлорэтан – бутиловый спирт (60:40), если в результате применения термоградиентного метода фракционирования были получены следующие результаты:

Выход фракции, %	6,4	4,5	6,9	16,4	21,3	14,4	27,0	3,1
Температура, °C	6,3	16,8	21,1	28,2	31,8	35,6	37,6	41,4
$M_i \cdot 10^4$	0,438	0,820	1,070	1,843	2,590	4,410	6,280	9,260

*Решение.* Построим график зависимости  $T_p^{-1}$  от  $\bar{M}_i^{-0,5}$  (рис. 1.21). Отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, соответствует  $\theta$ -температуре, равной 324,7 К.

При разделении раствора на фазы в результате осаждения полимера изменение химического потенциала макромолекул с молекулярной массой  $M_i$  описывается упрощенным уравнением

$$\Delta\mu_i = RT [\ln V_i - V_2 M_i + \mu_i M_i (1 - V_2)^2], \quad (1.66)$$

где  $V_i$  – мольный объем фракции полимера с молекулярной массой  $M_i$ ;  $V_2 = \sum_i V_i$ .

При выпадении фракции полимера в осадок происходит некоторое уплотнение полимера, т.е.  $V_i' \neq V_i$ , где  $V_i'$  – мольный

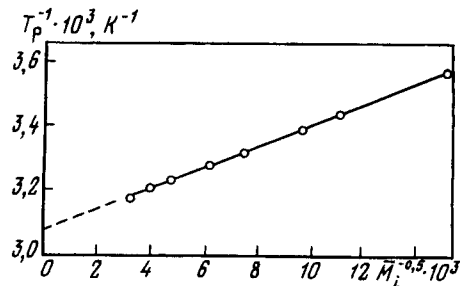


Рис. 1.21. Зависимость  $T_p^{-1} = f(\bar{M}_i^{-0,5})$  для 0,5%-х растворов перхлорвинила в смеси дихлорэтан – бутанол [8:2 (об.)]

объем полимера, выпавшего в осадок. В условиях равновесия

$$\ln(V_i'/V_i) = \phi M_i, \quad (1.67)$$

где  $\phi$  – параметр распределения макромолекул полимера между раствором и осадком.

Для всех значений  $M_i$  имеем  $V_i' > V_i$ , т.е. в осадке находятся молекулы любого размера. Следовательно, часть молекул всех размеров всегда присутствует как в растворе, так и в осадке. Доли молекул с  $M_i$ , оставшихся в растворе ( $\psi_i$ ) и выпавших в осадок ( $1 - \psi_i$ ), можно выразить следующим образом:

$$\psi_i = [1 + (V_i'/V_i)\exp(\phi M_i)]^{-1}; \quad (1.68)$$

$$1 - \psi_i = (V_i'/V_i)\exp(\phi M_i)[1 + (V_i'/V_i)\exp(\phi M_i)]^{-1}. \quad (1.69)$$

Эффективное фракционирование полимера можно проводить лишь из разбавленных растворов.

Теоретические функции распределения по молекулярным массам с экспериментальными данными, получаемыми при фракционировании полимеров, удобно сравнивать графически. Определяя массы фракций и их средние молекулярные массы, строят интегральную кривую распределения по молекулярным массам, т.е. кривую зависимости суммарной массы всех фракций от молекулярной массы. Диаграмму распределения по молекулярным массам в виде непрерывной кривой  $R = f(M)$  можно построить лишь в тех случаях, когда охватывается достаточно широкий диапазон молекулярных масс. Обычно такая кривая имеет S-образную форму.

Если в результате фракционирования было выделено  $i$  фракций, то ордината интегральной кривой распределения по моле-

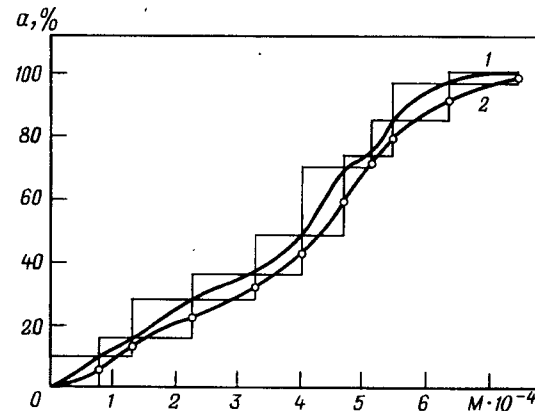


Рис. 1.22. Интегральная кривая молекулярно-массового распределения, построенная:

1 – по экспериментальным точкам; 2 – через “середины ординат”

кулярной массе составит

$$a_1 + a_2 + a_3 + \dots + a_i = 1, \text{ т.е. } \sum_i a_i = 100\%.$$

Это обстоятельство позволяет допустить построение интегральной кривой по числу точек, равному числу фракций.

Обычно применяют два метода построения интегральных кривых ММР – по экспериментальным точкам и по способу “средних точек”.

**Задача.** Построить интегральную кривую ММР по экспериментальным точкам, если при фракционировании перхлорвинила из 1%-го раствора в ацетоне осаждением метиловым спиртом получены следующие фракции:

$a_i, \%$ .....	10	12	8	11	18	7	12	9	10	3
$M_i \cdot 10^4$ .....	7,5	6,2	5,4	5,0	4,6	3,9	3,3	2,5	1,2	0,6

**Решение.** Строим график зависимости  $a_i$  от  $M_i$  (рис. 1.22). Построение начинаем с фракции с меньшей молекулярной массой.

Способ “средних точек” основан на довольно грубом допущении, что каждая фракция полимера содержит молекулы с молекулярной массой как большей, чем средняя молекулярная масса предыдущей фракции, так и с меньшей. Ординаты средних точек при таком способе построения находят по формуле

$$a_{i+1} = \frac{a_i}{2} + \sum_i^{i+1} a_j,$$

где  $a_{i+1}$  – “исправленная” массовая доля  $i$ -й фракции;  $\sum_i^{i+1} a_j$  – сумма массовых долей всех предыдущих фракций.

**Задача.** Используя данные предыдущей задачи, построить интегральную кривую молекулярно-массового распределения, учитывая "исправленную" массовую долю  $i$ -й фракции.

**Решение.** В этом случае построение может быть осуществлено двумя способами: либо следует провести кривую через середины массовых долей (см. рис. 1.22), либо необходимо предварительно рассчитать ординаты точек, т.е. оценить "исправленную" интегральную функцию для каждой фракции. Для данного примера

$$a'_1 = a_1/2 = 3/2 = 1,5; \quad a'_2 = a_2/2 + a_1 = 8, \text{ и т.д.}$$

$a'_i$ .....	1,5	8	17,5	28	37,5	50	64,5	74	84	95
$\bar{M}_i \cdot 10^4$ .....	0,6	1,2	2,5	3,3	3,9	4,6	5,0	5,4	6,2	7,5

Интегральная кривая ММР не дает наглядного представления о распределении полимерных молекул по длине. Дифференциальная кривая ММР лишена этого недостатка. Наилучший способ ее построения – метод графического дифференцирования (несмотря на то, что даже в случае получения очень большого числа фракций данные фракционирования являются приближенными).

Метод графического дифференцирования состоит в следующем. Из выбранных для дифференцирования точек на интегральной кривой опускают перпендикуляры на ось абсцисс и через каждую точку проводят прямую, параллельную оси абсцисс, до пересечения с ординатой предыдущей точки. Отношение величины отрезка ординаты к величине отрезка абсциссы, образующих стороны каждого из полученных треугольников, умноженное на масштаб, дает значение  $\Delta a/\Delta M$  (рис. 1.23).

Для превращения экспериментальной ступенчатой диаграммы дифференциального распределения в непрерывную кривую  $R = da/dM = f(M)$  предполагается, что распределение описывается непрерывной функцией. При графическом дифференцировании получается непрерывная кривая "идеального фракционирования". Следует учитывать, что экспериментальные ошибки, проявляющиеся в разбросе точек на интегральной кривой, становятся более заметными в процессе дифференцирования. Однако практически существенны только основные характеристики дифференциальной кривой: база и положение пика (или пиков).

Рассмотрим два крайних случая. Когда полимер состоит из макромолекул равной длины, дифференциальная кривая "вырождается" в прямую, параллельную оси  $R$ . При максимальной же полидисперсности образца полимера площадь, отсекаемая кривой  $R = f(\bar{M})$ , имеет форму прямоугольника. Отсутствие разрывов на кривых  $R = f(\bar{M})$  означает, что в системе

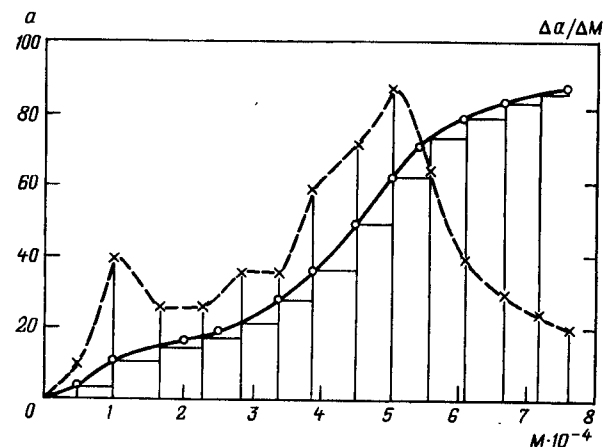


Рис. 1. 23. Интегральная (—) и дифференциальная (---) кривые молекулярно-массового распределения. Интегральная кривая построена по экспериментальным точкам

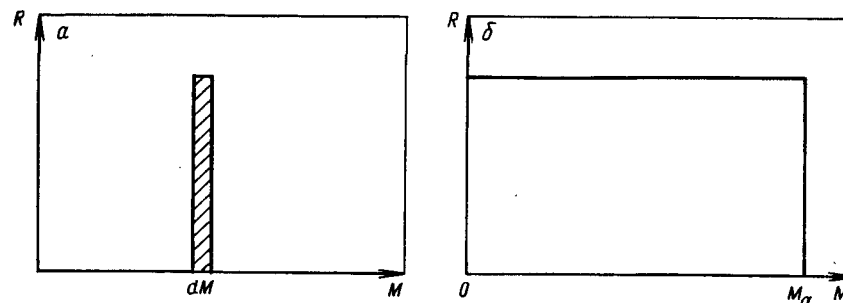


Рис. 1.24. Схема распределения по молекулярным массам монодисперсного (а) и максимально полидисперсного (б) полимеров

имеются все фракции с молекулярной массой до  $M_\alpha$  включительно (рис. 1.24).

При наличии экстремумов на дифференциальной кривой ММР система приближается к первому крайнему случаю – к максимальной однородности. Наоборот, выпрямление кривой, наличие участков, приближающихся к параллельным относительно оси  $M$ , соответствует увеличению степени полидисперсности.

Во всех случаях площадь под интегральной кривой соответствует  $\bar{M} \cdot 100$ , а под дифференциальной кривой – 100, если масса фракций  $a_i$  выражена в % от взятой навески.

**Задача.** Проверить правильность фракционирования хлорированного поливинилхлорида (см. задачу на с. 59), если средневязкостная молекулярная масса составляет 40000.

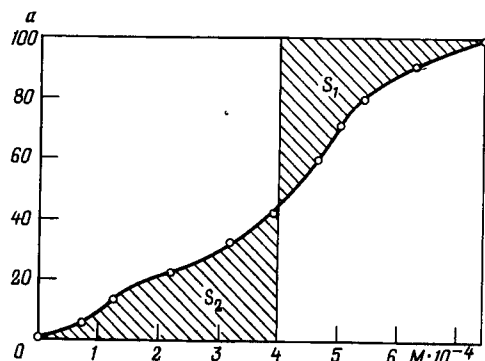


Рис. 1.25. Схема графической проверки правильности фракционирования

**Решение.** Правильность фракционирования можно проверить следующим образом. На интегральной кривой (рис. 1.25) через точку, соответствующую средней молекулярной массе полимера, восставляют перпендикуляр к оси абсцисс и определяют площадь, ограниченную осью абсцисс, перпендикуляром и частью интегральной кривой, находящейся слева от перпендикуляра ( $S_2$ ), и площадь, ограниченную продолжением перпендикуляра, интегральной кривой справа от него и горизонтальной прямой, параллельной оси абсцисс и проходящей через  $a = 100$  ( $S_1$ ). Если фракционирование проведено правильно, а молекулярно-массовое распределение подчиняется закону Гаусса, то эти площади равны. Оказалось, что контролируемые площади  $S_1 = 15,4 \text{ см}^2$ , а  $S_2 = 15,9 \text{ см}^2$ . Значения  $S_1$  и  $S_2$  близки.

Площади можно также оценить, сравнивая массу снятых на кальку участков кривой. В рассматриваемом случае оказалось, что масса  $A_1 = 0,0556 \text{ г}$ , а  $A_2 = 0,0570 \text{ г}$ , что также можно считать удовлетворительным совпадением.

**Количественная оценка степени полидисперсности.** Полидисперсность полимера характеризуют степенью неоднородности (по Шульцу)  $U$ :

$$U = \bar{M}_w / \bar{M}_n - 1. \quad (1.70)$$

Очевидно, что для монодисперсного продукта  $\bar{M}_w = \bar{M}_n$  и  $U = 0$ .

**Задача.** Рассчитать полидисперсность по Шульцу для задачи на с. 59.

**Решение.** По формулам (1.2) и (1.3) рассчитываем среднечисленную и средневзвешенную молекулярные массы:

$$\bar{M}_n = 3,38 \cdot 10^4; \quad \bar{M}_w = 4,334 \cdot 10^4.$$

Вычисляем полидисперсность по формуле (1.70):

$$U = \bar{M}_w / \bar{M}_n - 1 = 0,28.$$

Количественное сопоставление различных дифференциальных кривых ММР для полимеров одного химического состава может быть проведено сопоставлением степеней однородности

П, определяемых по формуле Геллера-Мескина

$$P = n \frac{\sum_0^n R^2}{\left(\sum_0^n R\right)^2}, \quad (1.71)$$

где П – степень однородности;  $n$  – число ступеней дифференцирования;  $R$  – высота перпендикуляра от абсциссы до точки пересечения с дифференциальной кривой на каждой ступени графического дифференцирования (см. рис. 1.23).

Отношение П к  $\bar{M}_w$  дает приведенную степень однородности  $S_{\Pi}$ :

$$S_{\Pi} = \Pi / \bar{M}_w. \quad (1.72)$$

**Задача.** Из решения задачи на с. 59 рассчитать приведенную степень однородности.

**Решение.** Измеряем  $R$  в каждой ступени дифференцирования (см. рис. 1.23):

Степень.....	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
$R$ .....	9	39	24	24	36	36	60	72	90	66	42	30	24	20
$n = 14$														

Вычисляем степень однородности по формуле (1.71):

$$P = 0,98.$$

По формуле (1.72) находим приведенную степень однородности, учитывая, что  $\bar{M}_w = 4,334 \cdot 10^4$  (см. предыдущую задачу):

$$S_{\Pi} = 0,98 / (4,334 \cdot 10^4) = 2,26 \cdot 10^{-5}.$$

Абсолютные значения приведенной степени однородности для одного полимера существенного интереса не представляют. Однако, если сравнивать значения  $S_{\Pi}$  различных образцов одного и того же полимера, то оказывается, что чем ниже приведенная степень однородности, тем равномернее полимер по своему молекулярному составу. На рис. 1.26 приведены результаты изучения влияния полидисперсности на физико-механические свойства различных волокон. Уменьшение содержания низкомолекулярных фракций в полимере улучшает комплекс физико-механических свойств формируемых из них волокон. Содержание этих фракций не должно превышать 3–5%. С увеличением гибкости полимерных цепей влияние молекулярной однородности полимера на физико-механические свойства волокон и пленок возрастает. Увеличение полидисперсности сравнительно гибкоцепных полимеров приводит к резкому ухудшению прочностных, и в особенности усталостных, характеристик волокон. С повышением жесткости макромолекул волокнообразующих по-

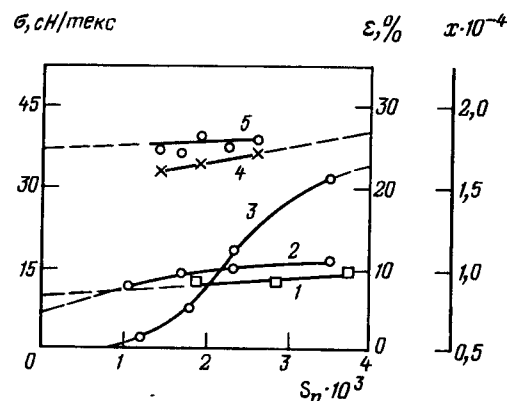


Рис. 1.26. Влияние приведенной степени однородности  $S_n$  на физико-механические показатели поливинилхлоридного, полиакрилонитрильного и ацетатного волокон:

1 - прочность ацетатного волокна; 2 - прочность поливинилхлоридного волокна; 3 - устойчивость к многократным деформациям поливинилхлоридного волокна; 4 - удлинение полиакрилонитрильного волокна; 5 - прочность полиакрилонитрильного волокна;  $\sigma$  - прочность,  $\epsilon$  - удлинение,  $x$  - число двойных изгибов

лимеров влияние формы высокомолекулярной части ММР на механические свойства волокон проявляется в меньшей мере.

**Вопрос.** Почему волокна и пленки на основе полимеров с более широким ММР обладают меньшей прочностью, хотя степень ориентации структурных элементов в них может быть одинаковой?

**Ответ.** Прочность на разрыв, а также усталостные характеристики волокон и пленок при одинаковой степени ориентации определяются количеством слабых мест в полимерном материале. На молекулярном уровне такими дефектами являются контакты между концами макромолекул. С увеличением полидисперсности (при одинаковой средней степени полимеризации) количество слабых мест в изделиях увеличивается, что и влечет за собой ухудшение механических характеристик.

## ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Написать реакцию поликонденсации адипиновой кислоты и гексаметилендиамина. Для определения содержания в полимере  $\text{NH}_2$ -групп проводилось титрование раствора полимера в *m*-крезоле в присутствии крезолового красного в качестве индикатора. На титрование 2,5074 г полимера пошло 2,35 см<sup>3</sup> 0,1 н. раствора *n*-крезолсульфокислоты в смеси хлороформа и *m*-крезола (1:1 по объему). Содержание карбоксильных групп, определенное потенциометрически, равно  $5,2 \cdot 10^{-5}$  экв/г полиме-

ра. Вычислить молекулярную массу и степень полимеризации полученного полимера.

2. В результате поликонденсации эквимолекулярных количеств пимелиновой кислоты и диэтанолamina был получен полимер, на потенциометрическое титрование концевых  $\text{COOH}$ -групп которого было израсходовано 10,68 см<sup>3</sup> 0,01 н. спиртового раствора едкого натра на 1 г полимера. Написать схему реакции и вычислить молекулярную массу полученного полимера.

3. Продукт поликонденсации азелаиновой кислоты и тетраметиленадиамина растворяли при 120 °С в бензиловом спирте; после охлаждения при 55 °С его вылили в 60%-й водный раствор метилового спирта. Полимер, растворенный в тройной смеси бензиловый спирт - метиловый спирт - вода, анализировали методом потенциометрического титрования вначале на содержание  $\text{NH}_2$ -групп метанольным раствором хлороводородной кислоты, а затем - на содержание  $\text{COOH}$ -групп метанольным раствором щелочи. На титрование 20 см<sup>3</sup> 1,75%-го раствора полимера израсходовано 2,2 см<sup>3</sup> 0,01 н. раствора  $\text{HCl}$  и 0,36 см<sup>3</sup> 0,05 н. раствора  $\text{NaOH}$ . Написать реакцию синтеза полимера и вычислить его молекулярную массу.

4. Написать реакцию поликонденсации гептандиола-1,7 и пробковой кислоты; рассчитать среднюю молекулярную массу и степень полимеризации полученного продукта, если анализом обнаружено  $6,34 \cdot 10^{-5}$  экв/г полимера  $\text{COOH}$ -групп и  $3,17 \cdot 10^{-5}$  экв/г полимера  $\text{OH}$ -групп.

5. Написать реакцию поликонденсации себаиновой кислоты и гександиола-1,6 и рассчитать среднюю молекулярную массу полученного продукта, если анализом обнаружено в 3,4654 г полимера  $1,43 \cdot 10^{-4}$  экв.  $\text{COOH}$ -групп, а в 0,8426 г полимера -  $1,76 \cdot 10^{-4}$  экв.  $\text{OH}$ -групп.

6. Написать реакцию синтеза и рассчитать молекулярную массу продукта поликонденсации себаиновой кислоты и *n*-фенилендиамина, если анализом обнаружено  $0,87 \cdot 10^{-5}$  экв/г полимера  $\text{NH}_2$ -групп и  $1,5 \cdot 10^{-4}$  экв/г  $\text{COOH}$ -групп.

7. Написать реакцию синтеза и вычислить молекулярную массу продукта поликонденсации фталевого ангидрида и мочевины, если обнаружено  $4,3 \cdot 10^{-5}$  экв/г полимера  $\text{NH}_2$ -групп и  $3,7 \cdot 10^{-5}$  экв/г  $\text{COOH}$ -групп.

8. Содержание концевых аминогрупп в поликапроамиде определяли методом блокирования, для чего полимер обрабатывали *n*-хлорбензойной кислотой. После этого навеску полимера 4,7245 г сожгли в присутствии пероксида натрия, плав нейтрализовали концентрированной азотной кислотой и разбавили в мерной колбе на 500 см<sup>3</sup>. К 100 см<sup>3</sup> полученного раствора доба-



вили  $15 \text{ см}^3$   $0,05 \text{ н.}$  раствора  $\text{AgNO}_3$  и  $1 \text{ см}^3$  насыщенного раствора железоммонийных квасцов (индикатор). На титрование этой пробы (до появления бледно-розовой окраски) израсходовано  $13,52 \text{ см}^3$   $0,05 \text{ н.}$  раствора  $\text{NH}_4\text{CNS}$ . Написать схему реакции синтеза полимера и блокирования  $\text{NH}_2$ -групп. Вычислить молекулярную массу поликапроамида.

9. При полимеризации ангидрида аланингидроксамовой кислоты (ангидрида Лейкса) получают поли-*L*-аланин – структурный аналог фибрина натурального шелка. Написать схему синтеза и вычислить молекулярную массу полученного полимера, если при определении свободных аминогрупп по методу Ван-Слайка путем диазотирования навески  $3,2445 \text{ г}$  выделилось при нормальных условиях  $1,34 \text{ см}^3$  азота.

10. Для определения содержания карбоксильных групп в полиэтилентерефталате  $10,5200 \text{ г}$  полимера растворили в горячем бензиловом спирте, а затем разбавили 5-кратным объемом хлороформа, в результате чего получили 3,5%-й раствор. На титрование  $50 \text{ см}^3$  этого раствора в присутствии фенолового красного в качестве индикатора (с учетом контрольного опыта) было израсходовано  $1,52 \text{ см}^3$   $0,1 \text{ н.}$  раствора бензилата натрия. Написать схему реакции получения полиэтилентерефталата и вычислить молекулярную массу полимера.

11. Для определения молекулярной массы полиэтилентерефталата по содержанию в полимере гидроксильных групп  $1,2547 \text{ г}$  полимера растворили в  $50 \text{ см}^3$  нитробензола и обработали при нагревании  $1,5 \text{ см}^3$  бромацетилбромида. Затем производное осадили, тщательно отмыли от реагентов и высушили. Химическим анализом установили, что полимер содержит 0,86% брома. Считая, что содержание  $\text{COOH}$ - и  $\text{OH}$ -групп в полимере одинаково, вычислить  $\bar{M}_n$ . Написать реакции, происходящие при блокировке  $\text{OH}$ -групп.

12. При обработке полиэтиленоксида (ПЭО) фенилизоцианатом образовался продукт, содержащий 0,32% азота. Написать реакцию взаимодействия ПЭО с фенилизоцианатом и вычислить молекулярную массу полимера.

13. Написать реакцию поликонденсации азелаиновой кислоты и тетраметиленамина и рассчитать степень полимеризации полученного продукта, если анализом обнаружено  $4,44 \cdot 10^{-4}$  экв/г полимера  $\text{COOH}$ -групп и  $2,48 \cdot 10^{-5}$  экв/г  $\text{NH}_2$ -групп.

14. Написать реакцию полимеризации в присутствии  $\text{H}^+$  полипропиленмина и рассчитать степень полимеризации образующегося продукта, если в результате анализа было установле-

но, что при обработке  $3,6725 \text{ г}$  полимера иодангидридом *n*-иодбензойной кислоты и тщательной очистки от остаточных продуктов реакции в полимере остается  $0,0740 \text{ г}$  связанного иода.

15. Написать реакцию поликонденсации полного хлорангидрида янтарной кислоты и гександиола-1,6 и рассчитать молекулярную массу образующегося полимера, если химическим анализом установлено, что после гидролиза концевой хлорангидридной группы  $1 \text{ г}$  полимера содержит  $1,3 \cdot 10^{-5}$  экв.  $\text{COOH}$ -групп. При определении  $\text{OH}$ -групп в навеске  $1,5000 \text{ г}$  полимера после этерификации бромангидридом бромуксусной кислоты обнаружено  $4,83 \cdot 10^{-6}$  экв. брома.

16. Написать реакцию поликонденсации полного хлорангидрида глutarовой кислоты и пентаэтилендиамина и рассчитать молекулярную массу образующегося полимера, если химическим анализом установлено наличие  $3,6 \cdot 10^{-7}$  экв/г полимера  $\text{NH}_2$ -групп, а после гидролиза концевой хлорангидридной группы  $6,2 \cdot 10^{-6}$  экв/г  $\text{COOH}$ -групп.

17. Написать реакцию полимеризации этиленмина и вычислить молекулярную массу полимера, если при определении концевых групп на титрование  $5,0548 \text{ г}$  полимера пошло  $15,0 \text{ см}^3$   $0,05 \text{ н.}$  раствора  $\text{HCl}$ .

18. Написать реакцию поликонденсации этиленкарбоната и терефталевой кислоты и рассчитать молекулярную массу и степень полимеризации полимера, в котором по данным химического анализа содержится  $2,6 \cdot 10^{-5}$  экв.  $\text{COOH}$ -групп и  $3,7 \cdot 10^{-6}$  экв.  $\text{OH}$ -групп на  $1 \text{ г}$  полимера.

19. Написать реакцию поликонденсации азелаиновой кислоты и этиленоксида и рассчитать молекулярную массу образующегося полимера, если химическим анализом установлено, что  $3,0426 \text{ г}$  полимера содержит  $2,1 \cdot 10^{-5}$  экв.  $\text{OH}$ -групп и  $4,2 \cdot 10^{-6}$  экв.  $\text{COOH}$ -групп.

20. Написать реакцию сополимеризации этиленоксида и этиленмина и рассчитать молекулярную массу образующегося полимера, если в результате химического анализа установлено наличие  $1,7 \cdot 10^{-4}$  экв.  $\text{NH}_2$ -групп и  $2,2 \cdot 10^{-5}$  экв.  $\text{OH}$ -групп на  $1 \text{ г}$  полимера.

21. Какие химические реакции могут быть использованы для количественного определения содержания в полимере концевых  $\text{NH}_2$ -,  $\text{OH}$ - и  $\text{COOH}$ -групп?

22. При аналитическом определении в образцах А и Б полиэтилентерефталата содержания  $\text{OH}$ -групп было установлено, что в образце А содержится  $2,75 \cdot 10^{-4}$  экв/г, а в образце Б –  $4,69 \times$

$\times 10^{-6}$  экв/г. Для какого образца значение  $\bar{M}_n$  более достоверно и почему?

23. Рассчитать молекулярную массу деструктированного препарата ацетата целлюлозы из эбулиоскопических данных его растворов в ацетоне, если  $\Delta T_3 = 1,5 \cdot 10^{-4}$  град. при  $C = 0,1$  г/100 см<sup>3</sup>.

24. Рассчитать молекулярную массу и степень полимеризации поливинилового спирта из эбулиоскопических данных его водного раствора, если  $\Delta T_3 = 1 \cdot 10^{-4}$  град. при  $C = 2$  г/дм<sup>3</sup>.

25. Рассчитать молекулярную массу перхлорвинила из эбулиоскопических данных для его раствора в хлороформе, если  $\Delta T_3 = 1,4 \cdot 10^{-4}$  град. при  $C = 0,5$  г/100 см<sup>3</sup>.

26. Рассчитать молекулярную массу и степень полимеризации полиэтилена из эбулиоскопических данных его раствора в тетралине, если  $\Delta T_3 = 2,55 \cdot 10^{-4}$  град. при  $C = 1$  г/дм<sup>3</sup>.

27. Рассчитать молекулярную массу и степень полимеризации полиакролеина из эбулиоскопических данных для его раствора в пиридине, если  $\Delta T_3 = 4 \cdot 10^{-4}$  град. при  $C = 0,4$  г/100 см<sup>3</sup>.

28. Рассчитать молекулярную массу и степень полимеризации полиакропроамида из эбулиоскопических данных для его раствора в муравьиной кислоте, если  $\Delta T_3 = 4,8 \cdot 10^{-4}$  град. при  $C = 0,5$  г/100 см<sup>3</sup>.

29. Рассчитать молекулярную массу хлорированного поливинилхлорида из эбулиоскопических данных для его раствора в метилхлориде, если  $\Delta T_3 = 2 \cdot 10^{-4}$  град. при  $C = 0,2$  г/100 см<sup>3</sup>.

30. Рассчитать молекулярную массу поливинилхлорида из эбулиоскопических данных для его раствора в дихлорэтаноле, если  $\Delta T_3 = 3 \cdot 10^{-4}$  град. при  $C = 5$  г/дм<sup>3</sup>.

31. Рассчитать молекулярную массу полиорганотитансилоксана из эбулиоскопических данных для его раствора в бензоле, если  $\Delta T_3 = 3,4 \cdot 10^{-4}$  град. для  $C = 0,05$  г/дм<sup>3</sup>.

32. Можно ли эбулиоскопическим методом определить в диметилформамиде молекулярную массу полиакрилонитрила со средней степенью полимеризации 1200?

33. Вычислить молекулярную массу и степень полимеризации полиакрилонитрила из криоскопических данных для его раствора в этиленкарбонате, если при  $C = 5$  г/дм<sup>3</sup>  $\Delta T_k = 1,2 \cdot 10^{-3}$  град.

34. Рассчитать молекулярную массу и степень полимеризации поливинилацетата из криоскопических данных для его раствора в ацетоне, если  $\Delta T_k = 7,8 \cdot 10^{-4}$  град. при  $C = 1$  г/дм<sup>3</sup>.

35. Рассчитать молекулярную массу и степень полимеризации полиэтилентерефталата из криоскопических данных для его раствора в *o*-крезоле, если  $\Delta T_k = 4,7 \cdot 10^{-4}$  град. при  $C = 1$  г/дм<sup>3</sup>.

36. Рассчитать молекулярную массу и степень полимеризации поликапроамида из криоскопических данных для его раствора в концентрированной серной кислоте, если  $\Delta T_k = 4,7 \cdot 10^{-4}$  град. при  $C = 0,3$  г/100 см<sup>3</sup>.

37. Рассчитать молекулярную массу и степень полимеризации полипропилена из криоскопических данных его раствора в толуоле, если  $\Delta T_k = 3,6 \cdot 10^{-4}$  град. при  $C = 0,8$  г/100 см<sup>3</sup>.

38. Рассчитать молекулярную массу поливинилформала из криоскопических данных для его раствора в уксусной кислоте, если  $\Delta T_k = 2,4 \cdot 10^{-4}$  град. при  $C = 0,75$  г/100 см<sup>3</sup>.

39. Рассчитать молекулярную массу этилцеллюлозы из криоскопических данных для ее раствора в диоксане, если  $\Delta T_k = 2,3 \cdot 10^{-4}$  град. при  $C = 1$  г/дм<sup>3</sup>.

40. Рассчитать молекулярную массу нитрата целлюлозы из криоскопических данных для его раствора в нитробензоле, если  $\Delta T_k = 1,2 \cdot 10^{-4}$  град. при  $C = 0,25$  г/100 см<sup>3</sup>.

41. Рассчитать молекулярную массу полиэтилена из криоскопических данных для его раствора в *n*-ксилоле, если  $\Delta T_k = 2,4 \cdot 10^{-4}$  град. при  $C = 1$  г/дм<sup>3</sup>.

42. Рассчитать молекулярную массу и степень полимеризации полиэтиленоксида, если при измерении осмотического давления для его растворов в воде получены следующие данные:

$C \cdot 10^2$ , г/см <sup>3</sup> .....	0,1	0,2	0,3	0,4
$h$ , мм.....	2,7	6,0	10,0	14,0

43. Натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы ( $\gamma = 80$ ) имеет молекулярную массу 76 тыс. Вычислить осмотическое давление  $\pi_0$  ее водного раствора с концентрацией полимера 1 г/дл при 25 °С в Па, мм рт. ст. и мм вод. ст.

44. Рассчитать молекулярную массу и степень полимеризации поливинилового спирта, если при измерении осмотического давления для его растворов в воде при 25 °С получены следующие данные:

$C$ , г/см <sup>3</sup> .....	0,01	0,02	0,05	0,10
$\pi_0 \cdot 10^3$ , атм.....	0,5	1,0	2,3	5,2

45. Рассчитать молекулярную массу вторичного ацетата целлюлозы, если при измерении осмотического давления для его растворов в диметилсульфоксиде получены следующие данные:

$C$ , г/см <sup>3</sup> .....	0,01	0,02	0,05	0,10
$\pi_0/C$ , атм·см <sup>3</sup> ·г <sup>-1</sup> .....	0,23	0,28	0,44	0,71

46. Рассчитать молекулярную массу и степень полимеризации статистического сегмента триацетата целлюлозы, если для его раствора в метилхлориде с концентрацией 0,1 г/100 см<sup>3</sup> осмотическое давление равно  $0,2 \cdot 10^{-2}$  атм.

47. Рассчитать молекулярную массу и степень полимеризации полиакрилонитрила, если при измерении осмотического давления для его растворов в диметилформамиде при 25 °С получены следующие данные:

$C, \text{ г/100 см}^3$ .....	0,1	0,2	0,5	1,0
$\pi_0 \cdot 10^4, \text{ атм}$ .....	0,3	0,7	1,5	3,1

48. Рассчитать молекулярную массу хлорированного поливинилхлорида, если при измерении осмотического давления для его растворов в ацетоне при 30 °С получены следующие данные:

$C, \text{ г/100 см}^3$ .....	0,1	0,2	0,3	0,4
$h, \text{ мм}$ .....	8	20	36	60

49. Рассчитать молекулярную массу изотактического полипропилена, если при измерении осмотического давления для его растворов в тетралине при 85 °С получены следующие данные:

$C, \text{ г/100 см}^3$ .....	0,1	0,2	0,3	0,4
$h, \text{ мм}$ .....	5,4	12,0	20,0	28,0

50. Рассчитать молекулярную массу поливинилхлорида, если для его растворов в дихлорэтане при 20 °С получены следующие значения приведенного осмотического давления:

$C, \text{ г/100 см}^3$ .....	0,10	0,20	0,40	0,45
$\pi_0/C, \text{ атм} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ .....	0,36	0,38	0,39	0,41

51. Рассчитать молекулярную массу амилозы, если при измерении осмотического давления для ее растворов в воде при 25 °С получены следующие данные:

$C, \text{ г/100 см}^3$ .....	0,05	0,10	0,15
$\pi_0 \cdot 10^3, \text{ атм}$ .....	1,1	2,2	3,3

52. Рассчитать молекулярную массу нитрата целлюлозы, если при измерении осмотического давления для его растворов в метилацетате при 25 °С получены следующие данные:

$C, \text{ г/100 см}^3$ .....	0,05	0,10	0,25	0,50
$h, \text{ мм}$ .....	2,4	4,9	12,5	25,5

53. Рассчитать молекулярную массу полиакролеина, если для его растворов в диметилформамиде при 25 °С получены следующие значения приведенного осмотического давления:

$C, \text{ г/100 см}^3$ .....	0,1	0,2	0,3	0,4
$\pi_0/C, \text{ атм} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ .....	1,0	1,15	1,27	1,33

54. Рассчитать молекулярную массу полиэтилена, если при измерении осмотического давления для его растворов в тетралине при 85 °С получены следующие данные:

$C, \text{ г/100 см}^3$ .....	0,01	0,02	0,05	0,1
$\pi_0 \cdot 10^4, \text{ атм}$ .....	0,3	0,61	1,5	3,1

55. Рассчитать молекулярную массу поливинилацетата, если при измерении осмотического давления для его растворов в ацетоне при 20 °С получены следующие данные:

$C, \text{ г/100 см}^3$ .....	0,10	0,20	0,30	0,40
$h, \text{ мм}$ .....	4,0	8,1	12,3	16,7

56. Для растворов полиизобутилена в бензоле были измерены осмотические давления при 25 °С:

$C, \text{ г/100 см}^3$ .....	0,500	1,00	1,50	2,00
$\pi_0 \cdot 10^3, \text{ атм}$ .....	0,505	1,03	1,58	2,15

Вычислить среднечисленную молекулярную массу.

57. Для растворов поливинилацетата в диоксане при 25 °С получены следующие значения осмотического давления:

$C, \text{ г/100 см}^3$ .....	0,292	0,579	0,810	1,140
$\pi_0 \cdot 10^3, \text{ атм}$ .....	0,73	1,76	2,73	4,68

Вычислить среднечисленную молекулярную массу.

58. Молекулярная масса поливинилхлорида равна 44000. Чему равно осмотическое давление раствора, содержащего 5 г/дм<sup>3</sup> полимера при 25 °С?

59. Рассчитать средневязкостную молекулярную массу и степень полимеризации изотактического полипропилена (раствор в декалине) при 135 °С, если получены следующие значения приведенной логарифмической вязкости:

$C, \text{ г/100 см}^3$ .....	0,10	0,20	0,25	0,30
$\ln \eta_{\text{отн}}/C$ .....	2,10	1,50	1,20	0,97

60. Значения  $K_\eta$  и  $\alpha$  при 25 °С для растворов полиметилметакрилата в хлороформе равны  $0,33 \cdot 10^{-4}$  и 0,85, а в бензоле — соответственно  $0,73 \cdot 10^{-4}$  и 0,76. Для этого полимера  $\theta$ -растворителем является смесь метилэтилкетона и пропилового спирта (1:1 по объему);  $K_\eta = 5,92 \cdot 10^{-4}$ . При молекулярной массе 100000 в каком случае характеристическая вязкость выше?

61. Рассчитать средневязкостную молекулярную массу нитрата целлюлозы с содержанием азота 12,2%, если для ацетоновых растворов получены следующие значения удельной вязкости:

$C, \text{ г/100 см}^3$ .....	0,10	0,20	0,30	0,40
$\eta_{\text{уд}}$ .....	0,20	0,43	0,64	0,81

62. Для растворов триацетата амилозы при 25 °С в нитрометане  $K_\eta = 1,1 \cdot 10^{-4}$  и  $\alpha = 0,87$ , а в хлороформе  $K_\eta = 1,06 \cdot 10^{-4}$  и  $\alpha = 0,92$ . В каком случае характеристическая вязкость выше при молекулярной массе препарата 47000?

63. Рассчитать средневязкостную молекулярную массу поливинилхлорида, если для циклогексановых растворов получены

следующие значения удельной вязкости:

$C, \text{ г/100 см}^3$ .....	0,15	0,20	0,25	0,30
$\eta_{\text{уд}}$ .....	0,22	0,32	0,42	0,52

64. Рассчитать средневязкостную молекулярную массу и степень полимеризации поливинилового спирта, если для его растворов в воде при 25 °С получены следующие значения удельной вязкости:

$C, \text{ г/100 см}^3$ .....	0,15	0,20	0,25	0,30
$\eta_{\text{уд}}$ .....	0,23	0,32	0,42	0,58

65. При низких концентрациях полимера графики зависимости  $\eta_{\text{уд}}/C$  от  $C$  являются линейными и могут быть представлены уравнением  $\eta_{\text{уд}}/C = [\eta] + k' [\eta]^2 C$ . Показать, что начальный наклон графика зависимости  $\ln \eta_{\text{отн}}/C$  от  $C$  выражается уравнением  $\ln \eta_{\text{отн}}/C = [\eta] + [\eta]^2 (k' - 1/2) C$ .

66. Вычислить значения  $K_{\eta}$  и  $\alpha$  для диметилформамидных растворов полифениленадипаида, если при 25 °С для фракционированных образцов получены следующие значения характеристической вязкости и молекулярной массы (определена методом светорассеяния):

$[\eta]$ .....	0,65	0,93	1,17	1,78	2,42
$M_i \cdot 10^{-4}$ .....	2,960	3,650	4,625	7,635	10,720

67. Чем объяснить различия в значениях средних молекулярных масс, определенных методом ультрацентрифугирования по скорости седиментации  $\bar{M}_{SD}$  и при установившемся равновесии  $\bar{M}_{S\eta}$ ?

68. Коэффициенты седиментации и диффузии полиакриламида в воде, приведенные к 20 °С, равны соответственно  $4,41 \cdot 10^{-13}$  см/(с·дин) и  $6,3 \cdot 10^{-11}$  м<sup>2</sup>/с. Зная, что  $\bar{v} = 0,749$  см<sup>3</sup>/г и  $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 998$  кг·м<sup>-3</sup> при этой температуре, вычислить молекулярную массу этого полимера.

69. Вычислить коэффициент диффузии сферической молекулы фибриллярного белка с молекулярной массой  $10^5$  и  $\bar{v} = 0,73$  см<sup>3</sup>/г.

70. В  $\theta$ -растворителе молекулы стремятся свернуться в достаточно плотный статистический клубок, форма которого может быть аппроксимирована сферой. При одинаковом парциальном удельном объеме полимера ( $\bar{v} = 0,725$  см<sup>3</sup>/г) в ацетоне при 298 К вычислите значения коэффициентов диффузии  $D_0$  двух фракций этого полимера, если молекулярные массы их равны  $1 \cdot 10^3$  и  $1,5 \cdot 10^5$ .

71. Коэффициент диффузии амилопектина в воде при 20 °С  $D_0 = 4,0 \cdot 10^{-11}$  м<sup>2</sup>/с. Допустив, что молекула этого полимера имеет сферическую форму, вычислить молекулярную массу. Парциальный объем полимера  $\bar{v} = 0,75$  см<sup>3</sup>/г, а вязкость воды при 20 °С равна  $1,005 \cdot 10^{-3}$  Па·с.

72. Вычислить коэффициент диффузии макромолекулы целлюлозы в кадоксене, если принять, что полимерная цепь образует статистический клубок сферической формы радиусом 0,75 нм, температура 298 К.

73. Если два полимера, с жесткими и гибкими макромолекулами, имеют цепи одинаковой молекулярной массы, длины и толщины, какой из них будет иметь большее значение коэффициента седиментации  $S_0$ ?

74. Макромолекула поливинилового спирта, удельный объем которого  $\bar{v} = 0,74$ , осаждается в воде при 20 °С; коэффициент седиментации  $S_0$  составляет  $14,2 \cdot 10^{-13}$ , а коэффициент диффузии  $D_0 = 5,82 \cdot 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/с. Чему равна молекулярная масса?

75. Определить молекулярную массу коллагена, если  $S_0 = 18,6$  сведберга,  $D_0 = 3,4 \cdot 10^{-11}$  м<sup>2</sup>/с и  $\bar{v} = 0,73$  см<sup>3</sup>/г при 25 °С.

76. Предположив, что статистический молекулярный клубок полиакрилонитрила в диметилформамиде имеет форму, близкую к сферической, вычислить его молекулярную массу, если  $D_0 = 11,3 \cdot 10^{-11}$  м<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup>.

77. Полимер может образовывать межмолекулярные поперечные связи. Как можно это доказать методом седиментации?

78. Парциальный удельный объем сополимера акрилонитрила и винилхлорида (40:60) в ацетоне при 25 °С равен  $0,75$  см<sup>3</sup>·г<sup>-1</sup>. Вычислить скорость вращения ротора ультрацентрифуги (мин<sup>-1</sup>), необходимую для седиментации сополимера с  $\bar{M}_w = 3 \cdot 10^5$ , чтобы его концентрация на дне кюветы ( $r_2 = 6,5$  см) была в 6 раз больше концентрации сополимера в области мениска ( $r_1 = 6,2$  см) при условии достижения седиментационного равновесия.

79. Рассчитать коэффициент седиментации  $S_0$  полиэтиленоксида, зная, что граница перемещается со скоростью  $0,454$  см·ч<sup>-1</sup> на расстоянии 6,5 см от оси ротора ультрацентрифуги, вращающегося с частотой  $4 \cdot 10^4$  мин<sup>-1</sup>.

80. Вычислить коэффициент седиментации фиброина в растворе трифторуксусной кислоты, если граница перемещается со скоростью  $0,480$  см·ч<sup>-1</sup> на расстоянии 7 см от оси ротора ультрацентрифуги, вращающегося с частотой  $1 \cdot 10^4$  мин<sup>-1</sup>.

81. Чем объяснить различия в значениях средних молекулярных масс, определенных диффузионным методом и методом седиментационного равновесия?

82. Рассчитать молекулярную массу и степень полимеризации полистирола из данных по светорассеянию его растворов в смеси растворителей бензол – дихлоризопропиловый спирт, если известны значения  $HC/\tau$ :

$C \cdot 10^2$ , г/см <sup>3</sup> .....	0,25	0,51	0,80	1,08
$HC/\tau \cdot 10^6$ , моль/г.....	1,60	1,75	1,91	2,10

83. Вычислить молекулярную массу и степень полимеризации полистирола из данных по светорассеянию его растворов в бутаноле, если после двойной экстраполяции по Зимму  $[HC/R]_{C=0, \theta=0} = 0,17 \cdot 10^{-5}$  моль/г.

84. Определить молекулярную массу и степень полимеризации полиэтилена из данных по светорассеянию его растворов в  $\alpha$ -хлорнафталине, если по методу Зимма найдено  $[HC/R]_{C=0, \theta=0} = 4 \cdot 10^{-6}$  моль/г.

85. Пусть имеется смесь макромолекул, 50% которых имеет молекулярную массу 1000 и 50% – 30000. В какой мере рассеяние света будет обусловлено макромолекулами более высокой молекулярной массы и в какой – более низкой? Рассчитайте  $\bar{M}_w$  и  $\bar{M}_n$  для этой смеси.

86. Вычислите среднечисленную  $\bar{M}_n$  и средневзвешенную  $\bar{M}_w$  молекулярную массу олигомерных фракций поликапроамида, если степени полимеризации их и содержание в смеси характеризуются следующими данными:

$\bar{P}$ .....	3	4	8	10	15	17	19	20
$a_i$ , %.....	31	25	10	17	6	5	4	2

87. Каково молекулярно-массовое распределение полимера, если значения молекулярных масс, определенных осмометрически, вискозиметрически и методом светорассеяния, для него совпадают?

88. В результате дробного осаждения полиметилметакрилата из ацетоновых растворов водой был установлен следующий фракционный состав:

$a_i$ , %.....	5,0	14,5	40,6	17,5	18,0	4,5
$M_i \cdot 10^4$ .....	22,0	16,0	7,5	5,2	3,0	1,8

Рассчитать: а) приведенную степень однородности; б) полидисперсность сопоставлением  $\bar{M}_n$  и  $\bar{M}_w$ ; в) среднечисленную степень полимеризации.

89. В результате дробного осаждения вторичного ацетата целлюлозы из ацетоновых растворов петролевым эфиром установлен следующий фракционный состав:

$a_i$ , %.....	6,0	13,5	12,5	35,5	7,5	25,0
$M_i \cdot 10^{-4}$ .....	6,50	4,05	3,50	1,54	0,89	0,50

Рассчитать: а) приведенную степень однородности; б) полидисперсность сопоставлением  $\bar{M}_n$  и  $\bar{M}_w$ ; в) средневзвешенную степень полимеризации.

90. В результате дробного осаждения поливинилового спирта из водных растворов ацетоном был установлен следующий фракционный состав:

$a_i$ , %.....	5,0	12,5	14,5	35,5	7,5	25,0
$M_i \cdot 10^{-4}$ .....	9,57	6,02	4,25	2,40	1,62	0,80

Рассчитать: а) приведенную степень однородности; б) полидисперсность сопоставлением  $\bar{M}_n$  и  $\bar{M}_w$ ; в) средневзвешенную степень полимеризации.

91. В результате дробного растворения поликапроамида в водных растворах муравьиной кислоты различной концентрации установлен следующий фракционный состав:

$a_i$ , %.....	7,0	11,0	13,5	24,5	25,0	19,0
$M_i \cdot 10^{-4}$ .....	0,15	1,00	1,46	2,74	3,50	4,05

Рассчитать: а) приведенную степень однородности; б) полидисперсность сопоставлением  $\bar{M}_n$  и  $\bar{M}_w$ ; в) средневзвешенную степень полимеризации.

92. В результате дробного растворения полиакриловой кислоты в водно-ацетоновых смесях различного состава был установлен следующий фракционный состав:

$a_i$ , %.....	5,0	11,5	37,5	13,5	23	9,5
$M_i \cdot 10^{-4}$ .....	0,7	2,42	3,7	4,52	7,5	8,9

Рассчитать: а) приведенную степень однородности; б) полидисперсность сопоставлением  $\bar{M}_n$  и  $\bar{M}_w$ ; в) средневзвешенную степень полимеризации.

93. В результате дробного растворения полистирола в смесях этиловый спирт – бензол различного состава установлен следующий фракционный состав:

$a_i$ , %.....	6,0	14,5	12,5	34,5	7,5	25,0
$M_i \cdot 10^{-4}$ .....	2,2	3,34	5,27	8,9	11,5	15,0

Рассчитать: а) приведенную степень однородности; б) полидисперсность сопоставлением  $\bar{M}_n$  и  $\bar{M}_w$ ; в) среднечисленную степень полимеризации.

94. Какие факторы обуславливают возникновение полидисперсности полимеров?

95. Фракционирование карбоксиметилцеллюлозы удобно проводить методом дробного осаждения добавлением к 0,5% (мас.) водному раствору полимера раствора KI в ацетоне. В результате удастся разделить полимер на 8–10 фракций. При фракционировании двух образцов карбоксиметилцеллюлозы были получены следующие результаты (после пересчета на 100%):

Препарат 1

$a_i$ , %	7,5	9,2	27,4	9,7	2,1	15,2	10,8	18,1
$M_i \cdot 10^{-4}$	7,74	5,19	4,76	3,89	2,53	1,64	0,98	0,62
$\gamma_i$	55	50	60	65	63	75	87	94

Препарат 2

$a_i$ , %	18,2	14,3	21,0	1,2	3,7	18,9	22,7
$M_i \cdot 10^{-4}$	9,71	8,50	7,16	6,12	4,03	2,08	0,73
$\gamma_i$	60	53	64	69	65	79	88

Определить: а) в каком из образцов содержится больше низкомолекулярных фракций ( $\bar{P} < 80$ ); б) из какого препарата карбоксиметилцеллюлозы может быть получено волокно с лучшими физико-механическими характеристиками?

## КОНФОРМАЦИИ И КОНФИГУРАЦИИ, ГИБКОСТЬ МАКРОМОЛЕКУЛ. РАСТВОРИМОСТЬ И СВОЙСТВА РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

Постепенное увеличение длины макромолекулы приводит к появлению нового качества, свойственного полимерам, – гибкости макромолекул.

### 2.1. КОНФОРМАЦИИ И КОНФИГУРАЦИИ МАКРОМОЛЕКУЛ

Вращение отдельных атомных группировок вокруг направлений валентных связей в молекулах даже небольшой длины приводит к появлению большого количества особого типа стереоизомеров, которые получили название поворотных изомеров (ротамеров). Происходящее под влиянием теплового движения вращение отдельных частей молекулы реализуется без существенного изменения валентных углов и межатомных расстояний: вариации их значений находятся в пределах 2–3%. При достаточно большой длине макромолекула может последовательно приобретать различную форму: от растянутой (рис. 2.1, а, б) до клубкообразной (рис. 2.1, в, г). Вращение звеньев вокруг направлений связей, образующих цепную последовательность в макромолекуле, обуславливает реализацию наиболее вероятных углов их поворота (внутренних углов вращения) и, следовательно, приводит к обратимому изменению формы макромолекулы.

Поворотные изомеры макромолекул, возникающие в результате теплового движения звеньев, называются конформациями цепи.

В то же время строение элементарных звеньев макромолекул при идентичности химического состава может отличаться взаимным пространственным расположением атомов. Такой тип пространственных различий в структуре вещества получил название конфигурационного.

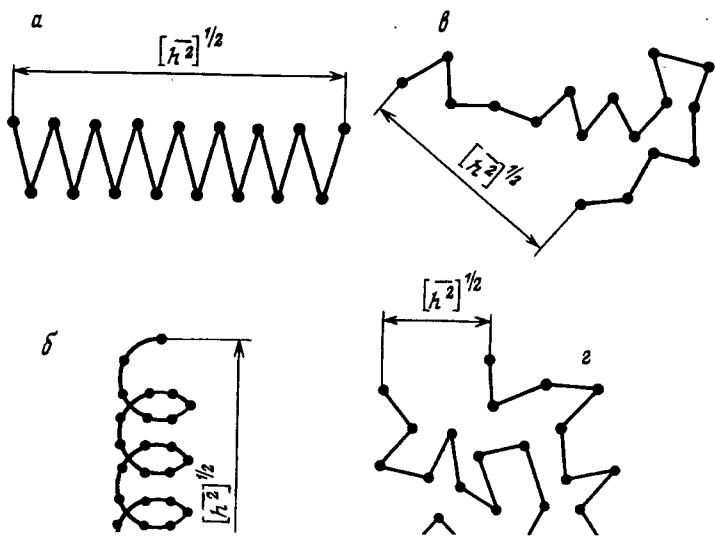
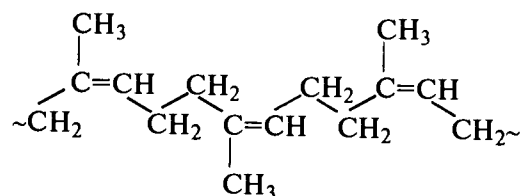
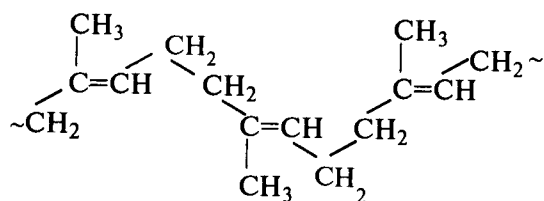


Рис. 2.1. Различные конформации макромолекул:  
 а -  $\beta$ -структура; б -  $\alpha$ -спираль; в, г - статистические клубки

Например, стереорегулярный полиизопрен может иметь *цис*- и *транс*-структуру:



*цис*-структура (натуральный каучук)



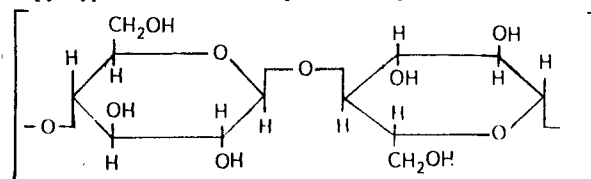
*транс*-структура (гуттаперча)

Изделия из каучука и гуттаперчи существенно отличаются друг от друга по своим механическим характеристикам. В отли-

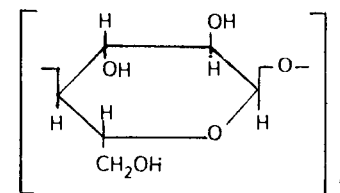
чие от конформационных переходов самопроизвольный переход *цис*-формы в *транс*-форму полимеров невозможен.

**Вопрос.** В результате полного гидролиза целлюлозы и амилозы образуется D-глюкоза. Напишите структурные формы обоих полимеров и охарактеризуйте общие и отличительные особенности их структуры. Возможен ли взаимный структурный переход амилозы в целлюлозу? К какой группе пространственных изомеров их можно отнести: к конфигурационным или к конформационным?

**Ответ.** Структура обоих полисахаридов следующая:



*транс*-, *гош*-структура (целлюлоза)



*цис*-структура (амилоза)

Обе полимерные молекулы построены из ангидро-D-глюкозных звеньев. Звенья цепи связаны полуацетальными мостиками. Целлюлоза характеризуется *транс*- и *гош*-положением элементарных звеньев, а амилоза - *цис*-положением. Эти пространственные различия обуславливают более высокую гибкость макромолекул амилозы. Амилоза и целлюлоза относятся к конфигурационным пространственным изомерам, и их структурный взаимный переход невозможен.

Конфигурация полимерной цепи предопределяется конфигурационным звеном. Конфигурационным звеном называется составное звено полимерной цепи, содержащее один или более центров известной и вполне определенной стереоизомерии. В случае натурального каучука или гуттаперчи таким звеном является изопрен.

Вместе с тем для описания конфигурации макромолекулы введены понятия конфигурационное основное звено и конфигурационное повторяющееся звено.

Конфигурационным основным звеном называют звено, конфигурация которого определена и известна по меньшей мере хотя бы в одном центре стереоизомерии макромолекулы.

Конфигурационным повторяющимся звеном называют наименьшую последовательность конфигурационных основных звеньев, определяющую повторение конфигурации в одном или нескольких центрах стереоизомерии основной цепи макромолекулы полимера.

В регулярном полимере конфигурационное основное звено соответствует составному повторяющемуся звену (например, ангидро- $\alpha$ -D-глюкозное звено в амилозе).

По всей видимости, следует считать, что собственно высокомолекулярное соединение "начинается" только с того момента, когда отчетливо проявляется способность макромолекул к разнообразным обратимым конформационным переходам, причем эти переходы могут быть описаны вероятностными функциями.

## 2.2. ГИБКОСТЬ МАКРОМОЛЕКУЛ

Возможность конформационных переходов макромолекул определяется их гибкостью. Различают понятия термодинамической и кинетической гибкости полимерной цепи.

Термодинамическая гибкость характеризует способность линейных макромолекул изменять свою форму в результате теплового (микроброуновского) движения.

Кинетическая гибкость (подвижность) макромолекул обусловлена их способностью изменять свою форму под воздействием внешних энергетических полей (электромагнитных, силовых и пр.).

Гибкость макромолекул определяется возможностями взаимной ориентации связей, вдоль направления которых возможно вращение звеньев.

Если макромолекула построена из звеньев, вращение которых вокруг направления соединяющих их связей невозможно, а ориентация этих связей обусловлена ориентацией соседних связей (как, например, в случае лестничных полимеров), то ее характеризуют как предельно жесткую цепь, конформация которой моделируется жестким стержнем.

Если же полимерная цепь построена из звеньев, соединенных связями, вокруг направления которых возможно их вращение, а ориентация каждой такой связи не зависит от ориентации соседней, то такая макромолекула определяется как идеально гибкая.

Моделью такой макромолекулы является цепь, звенья которой соединены шарнирами, допускающими свободное вращение звеньев. Идеально гибкая полимерная цепь рассматривается также как свободносочлененная.

Гибкость макромолекул количественно может быть оценена: среднеквадратичным расстоянием между концами макромолекулы  $[\bar{h}^2]^{1/2}$ ;

параметром жесткости Куна  $P_k$ ;  $P_k = [\bar{h}_0^2]^{1/2} / \bar{h}_0^{1/2}$ ;

[здесь  $[\bar{h}_0^2]^{1/2}$  и  $\bar{h}_0^{1/2}$  – среднеквадратичные расстояния между концами изолированной свободносочлененной и находящейся в  $\theta$ -растворителе (см. разд. 2.4) полимерной цепи соответственно];

статистическим сегментом Куна  $L_k$ ;

"персистентной" длиной  $L_p$ ;

параметром гибкости Флори  $f_\Phi$ ;

*Среднеквадратичное расстояние между концами макромолекулы*

Возможность конформационных переходов изолированной макромолекулы определяется высотой потенциального энергетического барьера  $U_0$ , препятствующего свободному вращению звеньев, атомных групп вокруг направления соединяющих их валентных связей.

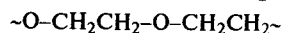
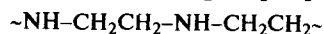
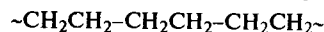
Гибкость изолированной макромолекулы зависит только от особенностей ее химического строения: строения основной полимерной цепи, размеров и полярности боковых заместителей, т.е. от величины потенциального энергетического барьера  $U_0$ .

Введение гетероатомов в полимерную цепь увеличивает гибкость макромолекул в ряду



Введение в полимерную цепь ароматических ядер и других циклических структур снижает гибкость макромолекул.

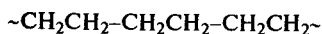
**Вопрос.** Сравните гибкость ряда полимерных молекул:



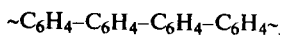
**Ответ.** Гибкость макромолекулы полиэтилена меньше, чем макромолекулы полиэтиленimina. Гибкость макромолекул полиэтиленоксида в этом ряду максимальна.

**Вопрос.** В каком порядке изменяется гибкость макромолекул следующих полимеров: полиэтилен, полифенилен, поли-*n*-ксилилен?

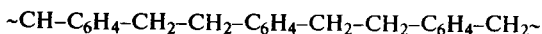
**Ответ.**



полиэтилен



полифенилен



поли-*n*-ксилилен

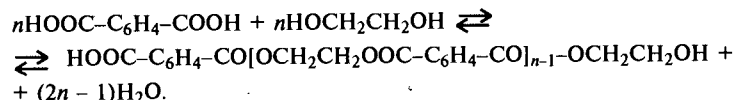


Гибкость макромолекул уменьшается в ряду  
полиэтилен > поли-*n*-ксилилен > полифенилен.

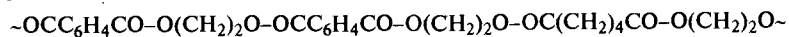
**Вопрос.** Для повышения эластичности полиэфирного волокна лавсан, полученного из продукта поликонденсации этиленгликоля и терефталевой кислоты, в реакционную смесь вводят небольшое количество адипиновой кислоты.

Напишите реакцию синтеза полиэтилентерефталата и возможную формулу сополимера, в состав которого входит остаток адипиновой кислоты. Объясните причину увеличения эластичности модифицированного таким способом волокна.

**Ответ.** Синтез ПЭТФ протекает по схеме



При небольшой добавке (5–10%) в реакционную смесь адипиновой кислоты образуется сополимер, в состав макромолекулы которого входят адипиновые звенья:



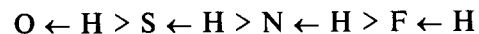
Эластичность модифицированного таким способом полиэфирного волокна возрастает вследствие нарушения регулярности строения полимерной цепи и уменьшения доли ароматических циклов в ней, что способствует повышению гибкости макромолекул.

С увеличением размеров боковых заместителей затрудняется вращение отдельных атомных групп вокруг валентных связей, т.е. повышается  $U_0$ , что обуславливает уменьшение числа возможных конформаций макромолекулы, т.е. обедняется конформационный набор или повышается жесткость макромолекул. Так, гибкость полимерных цепей уменьшается в следующем ряду:

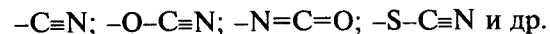
полипропилен > полистирол > поливинилнафталин.

С увеличением полярности боковых заместителей возрастает и потенциальный барьер, препятствующий свободному вращению атомных групп, что приводит к повышению жесткости макромолекул из-за усиления их взаимодействия. При этом роль боковых заместителей еще более возрастает, если они способны образовывать различного рода водородные связи.

Водородные связи по прочности могут быть расположены в следующем ряду:

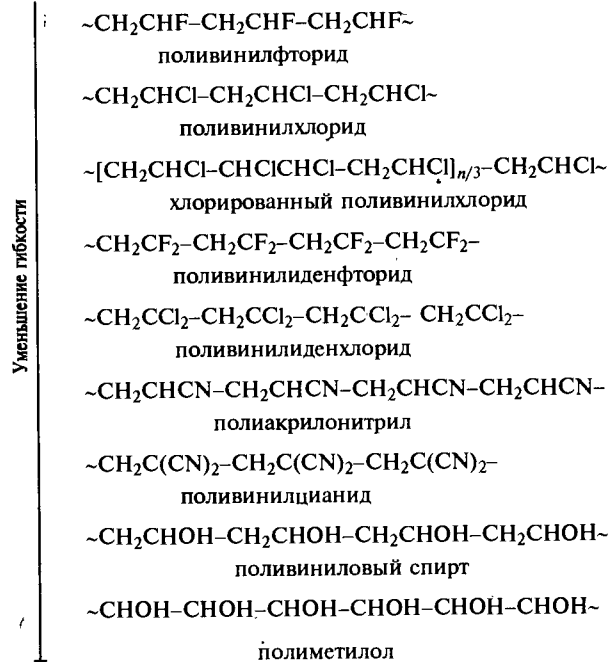


Существенно ограничивают гибкость макромолекул боковые заместители, способные образовывать диполь-дипольные контакты:



**Вопрос.** Напишите формулы и расположите в порядке уменьшения гибкости следующие полимеры: поливинилхлорид, хлорированный поливинилхлорид (перхлорвинил), поливинилиденхлорид, поливинилфторид, поливинилиденфторид, полиакрилонитрил, поливинилиденцианид, поливиниловый спирт, полиметилол.

**Ответ.**



Очевидно, что чем более гибка макромолекула, чем ниже  $U_0$ , тем больше конформаций она может реализовать.

Вероятность нахождения макромолекулы в определенной конформации описывается функцией Гаусса:

$$W(h) = 4b^3 \pi^{-1/2} [\overline{h_0^2}]^{-1} \exp\{-b^2 [\overline{h_0^2}]\}; \quad (2.1)$$

здесь  $b^2 = (3/2)(nl_0^2)^{-1}$ , где  $n$  – число звеньев в цепи (степень полимеризации);  $l_0$  – длина межзвенной связи.

Простейшей моделью изолированной макромолекулы является цепочка (бусин, например), звенья которой соединены между собой абсолютно подвижными шарнирами. Такая модель определяется как свободносочлененная цепь. Среднеквадратичное расстояние между концами такой цепи  $[\overline{h_0^2}]^{1/2}$  является характе-

ристикой ее гибкости. Анализ уравнения (2.1) приводит к выводу о том, что наиболее вероятной конформацией изолированных полимерных цепей является конформация статистического клубка (см. рис. 2.1). Вероятность свертывания такой изолированной макромолекулы в плотноупакованный клубок или же нахождения ее в распрямленном состоянии весьма мала.

В этом можно убедиться, если, например, цепочку от часов бросать на стол и наблюдать форму, которую она принимает. При достаточно большой длине такой цепочки она может служить моделью макромолекулы.

В модели свободносочлененной цепи возможны (при небольших вариациях длин и углов валентных связей) любые изменения углов внутреннего вращения.

Зависимость  $[\overline{h_0^2}]^{1/2}$  от степени полимеризации  $P$  макромолекулы определяется химическим строением (первичной структурой) полимеров:

$$[\overline{h_0^2}]^{1/2} = \psi_0 \overline{P}^{1/2}(\text{А}). \quad (2.2)$$

Здесь  $\psi_0$  – коэффициент пропорциональности, значения которого для некоторых полимеров приведены ниже:

Полиэтилен .....	3,04	Амилоза .....	4,26
Полипропилен .....	3,12	Целлюлоза .....	7,93
Полиизопрен:		Поликапроамид .....	3,62
цис- (натуральный каучук) .....	4,02	Полипептиды .....	3,83
транс- (гуттаперча) .....	5,80	Полиэтилентерефталат .....	4,87

При увеличении  $U_0$  гибкость макромолекул снижается.

Характеристикой гибкости макромолекул является также радиус инерции статистического клубка  $[\overline{r^2}]^{1/2}$ . Величина  $[\overline{r^2}]^{1/2}$  равна среднему значению квадратов расстояний атомов полимерной цепи от центра тяжести клубка. Легко показать, что

$$[\overline{h^2}] = 6[\overline{r^2}]. \quad (2.3)$$

#### Параметр статистической жесткости Куна

При повышении  $U_0$  значения среднеквадратичного расстояния между концами статистически свернутой цепи возрастают (см. рис. 2.1).

Это позволяет оценить гибкость макромолекулы как

$$P_K = [\overline{h_0^2}]^{1/2} / [\overline{h_0^2}]^{1/2}. \quad (2.4)$$

Величина  $P_K$  является параметром статистической жесткости Куна.

Так как размеры клубка статистически свернутой макромолекулы зависят не только от ее гибкости, но и от молекулярной массы  $\overline{M}$ , то для характеристики гибкости полимерных цепей может быть также использовано отношение  $[\overline{h_0^2}]^{1/2} / \overline{M}$ .

#### Среднестатистический сегмент Куна

Свободное вращение звеньев вокруг валентных связей ограничивается взаимодействием функциональных групп, входящих в состав этих звеньев. Интенсивность такого ограничения свободного вращения звеньев характеризуется величиной потенциального барьера  $U_0$ . Значения  $U_0$  пропорциональны  $kT$ , где  $k$  – константа Больцмана. Если  $U_0 \ll kT$ , то гибкость макромолекулы оказывается близкой к идеальной. Для многих волокнообразующих полимеров  $U_0 < kT$ . Если же  $U_0 \gg kT$ , то полимерная цепь обретает форму жесткого стержня.

Для характеристики гибкости реальных макромолекул часто используют понятие “статистического сегмента”.

Сущность этого понятия заключается в следующем. Вращение отдельных групп и звеньев в полимерной цепи не свободно, а заторможено. Можно представить себе такую модель полимерной цепи, в которой ее отдельные участки, состоящие из нескольких звеньев, могли бы свободно вращаться. Очевидно, что величина такого участка будет больше, чем размер реального звена. Однако в обоих случаях число возможных конформаций макромолекул будет одинаковым. Иными словами, для удобства математического описания гибкости макромолекулы реальная полимерная цепь с заторможенным вращением звеньев заменяется гипотетической моделью, способной принимать такое же количество конформаций, что и реальная цепь, но построенной из свободносочлененных жестких участков – сегментов.

Таким образом, статистический сегмент Куна – это математическая абстракция, мера гибкости макромолекул, введенная для описания физических свойств полимеров законами идеальных систем.

Очевидно, чем жестче макромолекула, тем больше размер сегмента. Предельно жесткая макромолекула представляет собой один сегмент, который включает в себя все звенья полимерной цепи. Если в результате элементарного акта теплового движения в перемещении участвуют  $n_K$  звеньев цепи макромолекулы,

причем  $n_K < \bar{P}$ , то размер сегмента Куна будет определяться соотношением

$$L_K = 2n_K l_0 \sin[(\pi - \delta)/2] / \bar{P}, \quad (2.5)$$

где  $\delta$  - угол, дополнительный к валентному (см. рис. 2.2, а).

Пусть длина выпрямленной без нарушений валентных углов макромолекулы  $L$  ("контурная" длина) составляет

$$L = \bar{P} l_0 \sin[(\pi - \delta)/2]. \quad (2.6)$$

Тогда макромолекула, состоящая из  $\bar{P}$  звеньев, может быть представлена как цепь, образованная  $L/L_K = m$  сегментами. Значение  $m$  должно быть не менее 10.

Легко показать, что

$$L_K = [\bar{h}^2] / L. \quad (2.7)$$

Для карбоцепных полимеров для модели свободносочлененной цепи имеем

$$L_K = l_0 \frac{1 - \cos(\pi - \delta)}{1 + \cos(\pi - \delta)} \left( \sin \frac{\pi - \delta}{2} \right)^{-1}.$$

Таблица 2.1. Характеристика термодинамической гибкости некоторых полимеров

Полимер	$\frac{[\bar{h}^2]^{1/2}}{[h_0^2]^{1/2}}$	Сегмент Куна $L_K$ , нм
Полидиметилсилоксан	1,32	1,45
Полиэтилен	1,82	1,62
Полиуретан	1,85	2,01
Поливинилфторид	1,88	2,97
Поливинилхлорид	1,93	3,07
Полипропилен	2,01	1,83
Полихлортрифторэтилен	2,03	3,06
Полигексаметиленадипамид	2,11	3,03
Полистирол	2,30	3,84
Хлорированный поливинилхлорид	2,31	3,52
Поликапроамид	2,62	3,22
Полиглицин	3,01	5,62
Полиакрилонитрил	3,17	4,88
Триацетилцеллюлоза	4,78	17,76
Целлюлоза	5,20	18,60
Поли- <i>n</i> -фенилтерефталамид	8,39	55,27
Полигидразидтерефталат	7,68	38,22
Полигидроксобензоат	10,47	47,54

**Задача.** Вычислить размер сегмента Куна при заданном значении  $l_0$  для полиметиленовой цепи.

**Решение.** Для углеводородных цепей с тетраэдрическими связями С-С валентный угол равен  $109^\circ 28'$ .

Поэтому  $\sin[(\pi - \delta)/2] = 0,816$  и  $L_K = 2,45l_0$ .

Сравнительная характеристика гибкости некоторых волоконобразующих полимеров приведена в табл. 2.1.

### Персистентная длина цепи

Эта характеристика гибкости макромолекул основана на графическом анализе проекции полимерной цепи, образующей на плоскости линию с непрерывно изменяющейся кривизной ("червеобразную" цепь) [рис. 2.2]. Эта характеристика гибкости макромолекул была предложена Породом и Доти.

Проекция вектора расстояния между концами бесконечно длинной цепи  $[\bar{h}^2]^{1/2}$  на направление касательной первому звену такой макромолекулы, равная  $L_p$ , и соответствует персистентной длине.

Персистентная длина в 2 раза меньше статистического сегмента Куна, т.е.

$$L_p = L_K / 2. \quad (2.8)$$

Оценить значения  $L_p$  целесообразно для полужестких цепей, когда  $L/L_p < 20$ . В этом случае

$$[\bar{h}^2] = 2LL_p - 2L_p^2 (1 - e^{-L/L_p}); \quad (2.9)$$

$$[\bar{r}^2] = \frac{LL_p}{3} - L_p^2 + 2 \frac{L_p^3}{L} \left[ 1 - \frac{L_p}{L} (1 - e^{-L/L_p}) \right]. \quad (2.10)$$

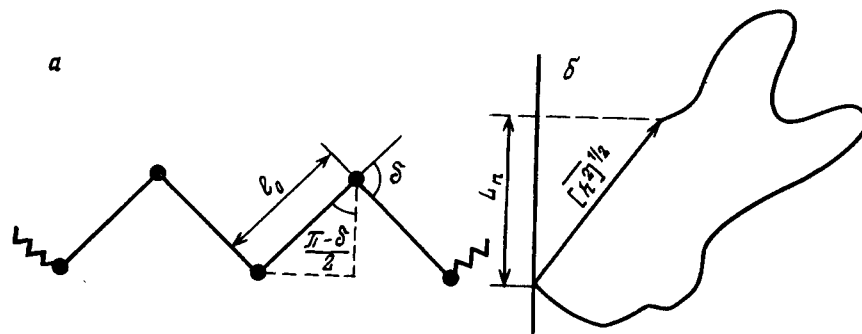


Рис. 2.2. Проекция цепи на плоскость для расчета:

а - размер сегмента Куна; б - персистентной длины

### Параметр гибкости Флори

Изменение термодинамической гибкости макромолекул при увеличении или уменьшении числа "шарнирных" связей между сегментами полимерной цепи может быть оценено также параметром  $f_{\Phi} \approx 0,63(1 - e^{-1} - e^{-2} - \dots)$ , называемым параметром гибкости Флори.

Связь  $f_{\Phi}$  с термодинамикой конформационных переходов макромолекул будет рассмотрена в разд. 2.4.

Принимая  $f_{\Phi} \approx 0,63$  в качестве "прозрачной границы", разделяющей гибко- и жесткоцепные полимеры, необходимо отметить, что при  $f_{\Phi} > 0,63$  наиболее вероятными конформациями макромолекул являются "статистические клубки", а при  $f_{\Phi} < 0,63$  — "стержни". Стержнеобразные конформации могут реализоваться в виде гибкой струны, спирали, форма которой фиксирована внутрицепными связями, коленчатого вала и т.п.

В соответствии с возможностями осуществления конформационных переходов под влиянием теплового движения полимеры можно классифицировать следующим образом:

	Параметр Флори	Сегмент Куна
	$f_{\Phi}$	$L_k$ , нм
Гибкоцепные.....	$>0,63$	$< 10$
Полужесткоцепные.....	—	10–40
Жесткоцепные.....	$<0,63$	$> 40$

Гибкость макромолекул, для которых  $L_k < 10$  нм, проявляется преимущественно как поворотная изомерия (ротамерия). Для полимеров с  $L_k > 40$  нм конформационные переходы реализуются в результате суммирования малых колебаний валентных углов и углов внутреннего вращения.

Термодинамическая гибкость макромолекул может быть оценена как для изолированной цепи, так и для цепи, находящейся в окружении других молекул (молекул растворителя, соседних цепей). Проявление способности к конформационным переходам в первом случае обусловлено только внутрицепным взаимодействием, т.е. величиной потенциального энергетического барьера  $U_0$ . В этом случае гибкость макромолекул определяется как "скелетная".

В присутствии соседних молекул гибкость макромолекул ограничивается межмолекулярными и межцепными взаимодействиями. В этом случае способность макромолекул к конформационным переходам определяется как "равновесная".

Макромолекулы могут изменять свою конформацию не только самопроизвольно под влиянием теплового движения, но и под воздействием приложенного силового поля. В этом случае

гибкость макромолекул характеризуется размерами кинетического сегмента.

Если к изотропному полимеру приложить растягивающее усилие, то макромолекулы вследствие анизотропии своей формы и гибкости ориентируются в направлении действия силового поля. При этом, как правило, они более плотно упаковываются, в результате чего суммарные силы межмолекулярного сцепления между ними возрастают. Это приводит к уменьшению подвижности макромолекул.

Если размеры статистического сегмента являются термодинамической характеристикой полимера, то размер кинетического сегмента зависит от интенсивности внешних воздействий. Уменьшение кинетического сегмента соответствует увеличению подвижности макромолекулы при приложении внешнего силового поля.

Увеличение количества боковых заместителей в полимерной цепи, их размеров и полярности, равно как и включение в полимерную цепь циклических структур приводит к уменьшению кинетической гибкости макромолекул.

Повышение температуры ( $kT > U_0$ ), интенсификация приложенного силового поля обуславливают увеличение кинетической гибкости (подвижности) полимерных цепей (см. гл. 4).

### 2.3. РАСТВОРИМОСТЬ ПОЛИМЕРОВ

Структура химических волокон, пленок и других полимерных материалов предопределяется как комплексом свойств макромолекул соответствующих волокнообразующих высокомолекулярных соединений, так и способами их взаимной упаковки в полимерном теле (надмолекулярной организацией полимерного субстрата, морфологией полимерного материала). Как отмечалось выше, фундаментальным свойством, отличающим полимеры от низкомолекулярных соединений, является гибкость макромолекул.

Переработка полимеров в полимерные материалы может проводиться путем предварительного перевода высокомолекулярного соединения в высокоэластическое или вязкотекучее состояние (см. гл. 3). Смысл таких процессов заключается в придании макромолекулам достаточной подвижности для последующего формирования оптимальной архитектуры полимерного материала.

Одним из способов перевода полимеров в вязкотекучее состояние является растворение.

Следует отметить, что процесс растворения полимеров “развернут” во времени: проникновение молекул растворителя в полимерный субстрат происходит постепенно. Оно реализуется тем быстрее, чем более гибки макромолекулы и чем меньше плотность их упаковки. Диффузия растворителя в полимер приводит к постепенному разрыву межмолекулярных контактов между цепями, увеличивая их подвижность.

Вместе с тем равновесные свойства (термодинамические характеристики) образующихся растворов полимеров не зависят от способа их приготовления. Растворы высокомолекулярных соединений в большинстве случаев истинные. Однако на практике встречается весь спектр взаимодействий растворителей с полимерами – от способности образовывать истинные растворы до образования коллоидных систем с различной степенью дисперсности частиц полимера.

### 2.3.1. Взаимодействие растворителей с полимерами

Растворы большинства высокомолекулярных соединений, как было сказано, являются истинными. Однако значительные молекулярные массы и полидисперсность обуславливают нарушение термодинамической обратимости их свойств уже при малых концентрациях. Отличительной особенностью процесса растворения является набухание, предшествующее собственно растворению. В зависимости от первичной структуры полимера (наличия и природы боковых заместителей в звеньях полимерной цепи, регулярности строения макромолекулы) набухание может быть ограниченным и неограниченным, т.е. завершающимся образованием раствора.

При смешении полимера и растворителя наблюдается изменение суммарного объема раствора (контракция)  $\Delta V_k$ . Если  $v_n$  и  $v_p$  – парциальные мольные объемы полимера и растворителя соответственно, а  $\Delta V = V_T - V_3$ , где  $V_T$  и  $V_3$  – теоретический (расчетный) и экспериментально определенный (фактический) объемы смеси, то

$$\Delta V = V_T - V_3 = (v_n + v_p) - V_3;$$

$$\Delta V_k = \frac{(v_n + v_p) - V_3}{v_n + v_p} 100. \quad (2.11)$$

Для полимеров специфично явление ограниченного набухания. Взаимодействие полимера и растворителя является диффузионно-контролируемым процессом: проникновение молекул растворителя в полимерный субстрат приводит к постепенному

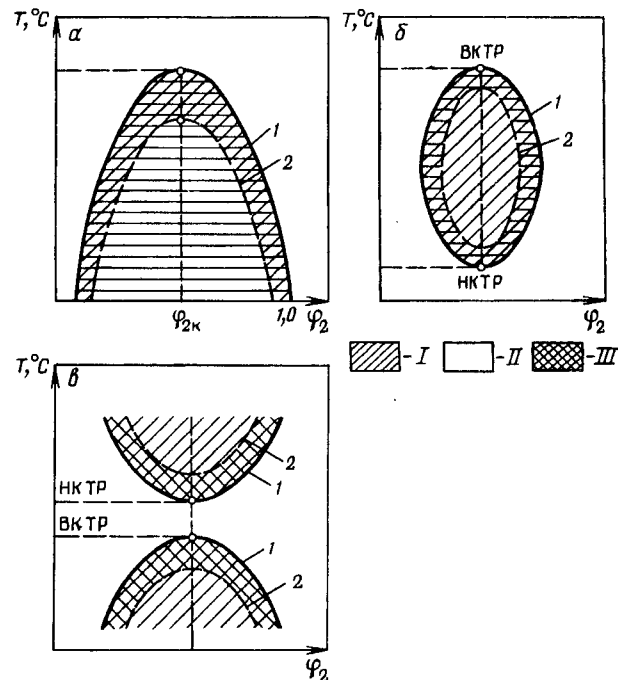


Рис. 2.3. Фазовые диаграммы состояния растворов полимеров состав – температура:

а:  $\Delta H_{см} > 0, \Delta S_{см} > 0$ ; б:  $\Delta H_{см} > 0, \Delta S_{см} < 0$ ; в:  $\Delta H_{см} < 0, \Delta S_{см} < 0$ ; I – бинадаль; 2 – спи-  
нодаль; I – двухфазная область; II – однофазная (гомогенная) область; III – метастабильная  
область

разрыву межмолекулярных связей между цепями и образова-  
нию новых, сольватационных контактов между растворителем и  
полимером.

Предельная растворимость может быть достигнута изменени-  
ем температуры раствора и состава растворителя. При измене-  
нии этих факторов полимер может и терять растворимость, что  
визуально проявляется в помутнении раствора. Температура,  
при которой становится возможным визуальное определение  
мутности, называется температурой осаждения,  $T_0$ .

Температура осаждения данного полимера в данном раство-  
рителе как функция объемной доли растворенного вещества  
может быть представлена фазовыми диаграммами (рис. 2.3).

Область истинного раствора от области начала помутнения  
раствора (начала осаждения) отделяется кривой, называемой  
бинадалью. Но распад раствора на различные фазы происходит  
не скачкообразно, а постепенно. Эта переходная область назы-

вается областью метастабильного состояния и ограничивается переходом в двухфазное состояние. Кривая, условно разделяющая эти две области, называется спинодалью. Максимумы и минимумы на биналях называются соответственно верхняя (ВКТР) и нижняя (НКТР) критические температуры растворения.

Различные системы волокнообразующий полимер – растворитель могут иметь совершенно непохожие фазовые диаграммы.

Растворение протекает самопроизвольно лишь в тех случаях, когда процесс сопровождается уменьшением свободной энергии системы. Изменение этого термодинамического параметра системы полимер – растворитель определяется вторым законом термодинамики:

$$-\Delta G_{\text{см}} = \Delta H_{\text{см}} - T\Delta S_{\text{см}}, \quad (2.12)$$

где  $\Delta G_{\text{см}}$ ,  $\Delta H_{\text{см}}$  и  $\Delta S_{\text{см}}$  – изменение свободной энергии, энтальпии и энтропии растворения соответственно (индекс “см” означает “смешение”).

Типы фазовых диаграмм определяются термодинамическими параметрами.

При  $\Delta H_{\text{см}} > 0$  и  $\Delta S_{\text{см}} > 0$  диаграмма состояния имеет вид, показанный на рис. 2.3, а, и характеризуется ВКТР (например, система триацетат целлюлозы – хлороформ, полистирол – циклогексан). При  $\Delta H_{\text{см}} < 0$  и  $\Delta S_{\text{см}} < 0$  на диаграмме состояния появляется точка НКТР. Такие диаграммы характерны для многих волокнообразующих полярных полимеров: полиакрилонитрил – диметилформамид, поливиниловый спирт – вода. В некоторых случаях фазовая диаграмма имеет вид, подобный приведенному на рис. 2.3, б.

Сольватационное взаимодействие макромолекул и молекул растворителя существенно изменяет способность полимерных цепей к конформационным переходам, т.е. влияет на их равновесную гибкость. По величине термодинамического сродства к полимеру все растворители делятся на “хорошие” и “плохие”. Для термодинамически “хороших” растворителей характерно образование достаточно мощных сольватных оболочек вокруг макромолекул, что существенно уменьшает возможность их конформационных переходов, т.е. обуславливает снижение равновесной гибкости.

В “хороших” растворителях размеры молекулярных клубков увеличиваются, что приводит к изменению их гидродинамических свойств, а количество кинетически независимых частиц, в роли которых выступают сегменты макромолекул, снижается. Это влечет за собой изменение количественных характеристик растворов полимеров.

В термодинамически “плохом” растворителе внутреннее взаимодействие преобладает над сольватационным, и макромолекула стремится свернуться в сравнительно плотный клубок. Растворитель, в котором взаимное расположение элементарных звеньев полимерной цепи в статистическом клубке может быть описано вероятностной кривой Гаусса, называется тэта-растворителем ( $\theta$ -растворитель). Вместе с тем температура, при которой взаимодействие между полимером и растворителем отсутствует, называется тэта-температурой ( $\theta$ -температура). Небольшое снижение температуры раствора ниже  $\theta$ -температуры, а также незначительная добавка осадителя к раствору полимера в  $\theta$ -растворителе вызывает начало разделения раствора на фазы, т.е. осаждение полимера. ВКТР соответствует  $\theta$ -температуре раствора полимера, обладающего бесконечно большой молекулярной массой.

### 2.3.2. Расчет растворимости полимеров по Гильдебранду–Смоллу

При растворении высокомолекулярного соединения должны быть разорваны связи между однородными молекулами и образованы новые связи между полимером и растворителем. Таким образом,  $\Delta H_{\text{см}}$  является алгебраической суммой выделившегося и поглощенного при растворении тепла:

$$\Delta H_{\text{см}} = \Delta H_{\text{п-п}} + \Delta H_{\text{р-р}} - \Delta H_{\text{п-р}}, \quad (2.13)$$

где  $\Delta H_{\text{п-п}}$  и  $\Delta H_{\text{р-р}}$  – изменение энтальпии при разрыве молекулярных связей соответственно в полимере и в растворителе;  $\Delta H_{\text{п-р}}$  – изменение энтальпии при взаимодействии полимера с растворителем.

Энтальпия смешения  $\Delta H_{\text{см}}$  для системы полимер – растворитель определяется по уравнению Гильдебранда – Скетчарда:

$$\Delta H_{\text{см}} = V_{\text{см}}[(\Delta E_1/V_p)^{1/2} - (\Delta E_2/V_n)^{1/2}]^2 v_p v_n, \quad (2.14)$$

где  $\Delta E_1$  и  $\Delta E_2$  – энергии испарения растворителя и разрыва межмолекулярных связей соответственно;  $V_{\text{см}}$  – общий объем смеси;  $V_p$  и  $V_n$  – молярные объемные доли растворителя и полимера соответственно;  $v_p$  и  $v_n$  – объемные доли растворителя и полимера в растворе.

Отношение  $E_i/V_i$  называется плотностью энергии когезии и представляет собой меру количества энергии, необходимой для преодоления всех межмолекулярных сил в 1 см<sup>3</sup> вещества. Корень квадратный из плотности энергии когезии называется параметром растворимости  $\delta$ :

$$\delta = (\Delta E/V)^{1/2}$$

и, следовательно,

$$\Delta H_{\text{см}} = V_{\text{см}}(\delta_p - \delta_n)^2 v_p v_n, \quad (2.15)$$

где  $\delta_p$  и  $\delta_n$  – параметры растворимости растворителя и полимера.

Математический анализ показывает, что наилучшим растворителем для данного полимера является тот, параметр растворимости которого равен или близок параметру растворимости полимера, иначе говоря, если  $\delta_p \approx \delta_{\pi}$ , то  $\Delta H_{\text{см}} = 0$ , и полимер может растворяться в данном растворителе.

Растворения может не произойти, если  $\delta_p - \delta_{\pi} > \pm 2,0$  [в (кал/см<sup>3</sup>)<sup>0,5</sup>]. В этом случае  $\Delta H_{\text{см}} \gg 0$  и больше  $T\Delta S_{\text{см}}$ . Поэтому  $\Delta G_{\text{см}}$  принимает положительное значение. Величина  $\delta_p$  связана с мольной скрытой теплотой парообразования  $L_e$  и с мольным объемом  $V_{\text{см}}$  соотношением

$$\delta_p = [(L_e - RT)/V_{\text{см}}]^{1/2}, \quad (2.16)$$

где  $L_e$  – скрытая теплота парообразования.

Величина  $L_e$  для многих жидкостей при 25 °С может быть рассчитана по формуле Гильдебранда

$$L_e = 23,7T_{\text{к}} + 0,02T_{\text{к}}^2 - 2950 \text{ (кал/моль)} \quad (2.17)$$

(здесь  $T_{\text{к}}$  – температура кипения жидкости, К) или по формуле Уокера

$$L_e = 5075 + 3443 \cdot 10^{-2} t_{\text{к}} + 2299 \cdot 10^{-5} t_{\text{к}}^2 + 1262 \cdot 10^{-7} t_{\text{к}}^3 \text{ (кал/моль)} \quad (2.18)$$

(здесь  $t_{\text{к}}$  – температура кипения жидкости, °С).

Величину  $\delta_{\pi}$  Смолл предложил вычислять, исходя из так называемых мольных констант взаимодействия (табл. 2.2), рассматривая параметр растворимости как аддитивную величину:

$$\delta_{\pi} = \frac{\sum \gamma \cdot \rho_{\pi}}{M_0}, \quad (2.19)$$

где  $\sum \gamma$  – сумма мольных констант взаимодействия атомных группировок, входящих в элементарное звено;  $M_0$  – молекулярная масса мономерного звена.

**Задача.** Проверить расчетом возможность растворения полиакрилонитрила в диметилформамиде.

**Решение.** Молекулярная масса элементарного звена полиакрилонитрила  $-\text{CH}_2-\text{CHCN}-$   $M_0 = 53$ , а плотность  $\rho_{\pi} = 1,15$  г/см<sup>3</sup>. Диметилформамид  $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$  имеет  $M_0 = 73$  и  $\rho_p = 0,9443$  г/см<sup>3</sup>.

Скрытая теплота его парообразования  $L_e = 11370$  кал/моль.

Рассчитаем параметр растворимости полиакрилонитрила. В соответствии с табл. 2.2  $\gamma_{-\text{CH}_2-} = 133$ ;  $\gamma_{-\text{CH}-} = 28$ ;  $\gamma_{-\text{C}=\text{N}} = 410$ . Поэтому  $\sum \gamma_i = 133 + 28 + 410 = 571$ .

В соответствии с уравнением (2.19) можно записать

$$\delta_{\pi} = 571 \cdot 1,15 / 53 = 12,4 \text{ (кал/см}^3)^{0,5} = 24,8 \cdot 10^3 \text{ (Дж/м}^3)^{0,5}.$$

Таблица 2.2. Мольные константы взаимодействия различных атомных группировок

Атомная группировка	$\gamma$ , (кал/см <sup>3</sup> ) <sup>0,5</sup>	Атомная группировка	$\gamma$ , (кал/см <sup>3</sup> ) <sup>0,5</sup>
$-\text{CH}_3$	214	$-\text{H}$ (подвижный)	80–100
$>\text{CH}_2$	133	$-\text{O}-$ (в простых эфирах)	70
$>\text{CH}-$	28	$>\text{C}=\text{O}$ (в кетонах)	275
$-\text{C}-$	-93	$-\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{O} \end{matrix}$ (в сложных эфирах)	310
$=\text{CH}_2$	190	$-\text{C} \equiv \text{N}$	410
$-\text{CH}=\text{}$	111	$-\text{Cl}$	270
$=\text{C}=\text{}$	19	$-\text{Cl}$ в $>\text{CCl}_2$	260
$-\text{HC}=\text{CH}-$	222	$-\text{Cl}$ в $>\text{CCl}_3$	250
$-\text{CH}=\text{C}<$	285	$-\text{Br}$	340
$-\text{C}_6\text{H}_5$	735	$-\text{I}$	425
( $\sigma$ -, $m$ -, $p$ -) $>\text{C}_6\text{H}_4$	658	$>\text{CF}_2$ } только в $n$ -	150
$-\text{C}_{10}\text{H}_7$	1146	$-\text{CF}_3$ } углеводородах	274
$-\text{C}_5\text{H}_9$ (пятичленное кольцо)	105–115	$-\text{S}-$	225
$-\text{C}_6\text{H}_{11}$ (шестишленное кольцо)	95–105	$-\text{SH}$	315
		$-\text{O}-\text{NO}_2$ (в нитратах)	440
		$-\text{NO}_2$ (в алифатических нитросоединениях)	440
		$\equiv\text{PO}_4$	500
		$-\text{Si}-$ (в силиконах)	-38

Рассчитаем параметр растворимости диметилформаида. В соответствии с формулой (2.16) имеем

$$\delta_p = \left( \frac{11370 - 1,987 \cdot 298}{73 / 0,9443} \right)^{1/2} = 11,8 \text{ (кал/см}^3)^{0,5}.$$

Сопоставим величины  $\delta_{\pi}$  и  $\delta_p$ :  $\delta_{\pi} - \delta_p = 0,6$  (кал/см<sup>3</sup>)<sup>0,5</sup>, что существенно меньше 2,0 (кал/см<sup>3</sup>)<sup>0,5</sup>. Следовательно, полиакрилонитрил растворим в диметилформамиде. Это подтверждается экспериментально.

Многие волокнообразующие полимеры хорошо растворяются в смесях растворителей. Например, полиэтилентерефталат растворяется в смеси тетрахлорэтана и фенола, нитрат целлюлозы – в смеси этанола и диэтилового эфира, ацетат целлюлозы – в смеси ацетона и воды.

Параметры растворимости такого смешанного растворителя рассчитываются на основе принципа аддитивности:

$$\delta_{\text{см}} = \frac{X_1 V_1 \delta_1 + X_2 V_2 \delta_2}{X_1 V_1 + X_2 V_2} \quad (2.20)$$

где  $X_1$  и  $X_2$  – мольные доли компонентов;  $V_1$  и  $V_2$  – мольные объемы компонентов;  $\delta_1$  и  $\delta_2$  – параметры растворимости компонентов.

Формула (2.20) справедлива для смесей тех растворителей, смешение которых не приводит к контракционным эффектам, т.е. для которых  $\Delta V_K = 0$  [см. уравнение (2.11)].

**Задача.** Будет ли растворяться полиакрилонитрил в смеси диметилформамид – вода в соотношении 95:5 (по массе) при 25 °С?

**Решение.** В предыдущей задаче было показано, что  $\delta_n = 12,4$  (кал/см<sup>3</sup>)<sup>0,5</sup>, а для диметилформамида  $\delta_p = 11,8$  (кал/см<sup>3</sup>)<sup>0,5</sup>.

Рассчитываем  $\delta_{p2}$  для воды:

$$\delta_{p2} = \left( \frac{8875 - 1,987 \cdot 298}{18 / 0,997} \right)^{0,5} = 21,4 \text{ (кал/см}^3\text{)}^{0,5}.$$

В соответствии с формулой (2.20) имеем

$$X_1 = \frac{95 / 73}{95 / 73 + 5 / 18} = 0,317; \quad X_2 = 0,613;$$

$$V_1 = \frac{73}{0,9443} = 77,33 \text{ см}^3\text{/моль}; \quad V_2 = \frac{18}{0,997} = 18,05 \text{ см}^3\text{/моль}.$$

Следовательно,

$$\delta_{см} = \frac{0,317 \cdot 77,33 \cdot 12,4 + 0,683 \cdot 18,5 \cdot 21,4}{0,317 \cdot 77,33 + 0,683 \cdot 18,05} = 15,4 \text{ (кал/см}^3\text{)}^{0,5}.$$

Сопоставим параметры растворимости полимера и растворителя:

$$\delta_{см} - \delta_n = 15,4 - 12,4 = 3,0 \text{ (кал/см}^3\text{)}^{0,5}.$$

Так как эта величина больше 2,0 (кал/см<sup>3</sup>)<sup>0,5</sup>, то при содержании в диметилформамиде 5% (мас.) воды полиакрилонитрил в такой смеси растворителей растворяться не будет. И опыт это подтверждает.

### 2.3.3. Расчет растворимости полимеров по Аскадскому

Этот подход к оценке растворимости полимеров заключается в следующем. Структура полимеров определяется на молекулярном уровне конформациями, конфигурацией и способами взаимной упаковки макромолекул. Действующий объем атома каждого вида зависит от его окружения, т.е. от природы валентно-связанных с ним атомов и от коэффициентов упаковки молекул вещества, в которые входит данный атом.

Коэффициент молекулярной упаковки может быть оценен из соотношения

$$V_i = \Delta V_i / K, \quad (2.21)$$

где  $\Delta V_i$  – ван-дер-ваальсовы объемы атомов  $i$ -го вида;  $K$  – коэффициент упаковки.

Для энергии когезии можно аналогично записать, что

$$K \Delta E_0 = \Delta E^*.$$

Здесь  $\Delta E^*$  представляет собой энергию когезии жидкости, уменьшенную во столько раз, во сколько ван-дер-ваальсов объем молекулы меньше мольного объема. Значение  $\Delta E^*$  – величина аддитивная. Поэтому

$$\Delta E^* = \sum_{i=1}^n \Delta E_i^*,$$

где  $\Delta E_i^*$  – вклад каждого атома и типа межмолекулярного взаимодействия в  $\Delta E^*$ .

Тогда

$$\delta^2 = \frac{\sum_{i=1}^n \Delta E_i^*}{N_A \sum \Delta V_i}, \quad (2.22)$$

где  $N_A$  – число Авогадро.

Значения  $\Delta E_i^*$  приведены в табл. 2.3. Значения  $\Delta V_i$  для некоторых атомов в зависимости от их окружения приведены в Приложении 8.

Инкремент объема  $\Delta V_i$  рассматриваемого атома вычисляется как объем сферы этого атома за вычетом объема шаровых сегментов, отсекаемых на этой сфере соседними валентно-связанными атомами, т.е.

$$\Delta V_i = (4/3)\pi R^3 - \sum (1/3)\pi h_i^2 (3R - h_i), \quad (2.23)$$

где  $R$  – ван-дер-ваальсов радиус рассматриваемого атома;  $h_i$  – высота сегмента, которая вычисляется по формуле

$$h_i = R - (R^2 + d_i^2 + R_i^2) / (2d_i), \quad (2.24)$$

где  $d_i$  – длина связей между двумя атомами;  $R_i$  – ван-дер-ваальсовы радиусы соседних с рассматриваемыми валентно-связанных атомов.

**Задача.** Рассчитать параметры растворимости полиакрилонитрила, диметилформамида и диметилсульфоксида. Установить, растворяется ли полимер в этих растворителях.

**Решение 1.** Рассчитываем параметр растворимости полиакрилонитрила в соответствии с формулой (2.22). Для элементарного звена полимерной цепи  $-\text{CH}_2-\text{CHCN}-$  по табл. 2.3 имеем

$$\Delta E = 3 \Delta E_C^* + 3 \Delta E_H^* + \Delta E_N^* + 3 \Delta E_D^* = 4623,2 \text{ кал/моль}$$

и из Приложения 8

$$\Delta V = \Delta V_{C,7} + \Delta V_{C,4} + \Delta V_{C,43} + 3 \Delta V_{H,54} + \Delta V_{N,74} = 54,0 \text{ \AA}^3.$$

Так как  $N_A = 6,06 \cdot 10^{23}$ , то

$$\delta_n = [4623,2 / (6,06 \cdot 10^{23} \cdot 54 \cdot 10^{-24})]^{0,5} = 11,9 \text{ (кал/см}^3\text{)}^{0,5}.$$

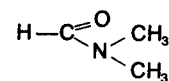


Таблица 2.3. Значения  $\Delta E^*$  для различных видов атомов и типов межмолекулярного взаимодействия

Атом и тип межмолекулярного взаимодействия	Условные обозначения	$\Delta E_i$ , кал/моль
Углерод С	$\Delta E_C^*$	550,7
Водород Н	$\Delta E_H^*$	47,7
Кислород О	$\Delta E_O^*$	142,6
Азот N	$\Delta E_N^*$	1205
Фтор F	$\Delta E_F^*$	24,2
Сера S	$\Delta E_S^*$	1750
Хлор Cl	$\Delta E_{Cl}^*$	-222,7
Бром Br	$\Delta E_{Br}^*$	583
Иод I	$\Delta E_I^*$	1700
Двойная связь	$\Delta E_{=}^*$	-323
Ароматический цикл (скелет)	$\Delta E_{\text{аром}}^*$	713
Диполь-дипольное взаимодействие	$\Delta E_d^*$	1623
Диполь-дипольное взаимодействие в биполярных апротонных растворителях:		
растворители амидного типа	$\Delta E_{a,N}^*$	1623
апротонные растворители	$\Delta E_{a,S}^*$	2600
Водородная связь	$\Delta E_h^*$	3929
Специфические взаимодействия:		
в присутствии группы =CCl <sub>2</sub>	$\Delta E_{CCl_2}^*$	2600
в напряженных 3-5-членных циклах в присутствии атома кислорода	$\Delta E_{O,\text{цикл}}^*$	2430
Изомерия углеродного радикала	$\Delta E_i^*$	-412

Примечания: 1)  $\Delta E_{=}^*$  вводится при наличии двойных связей, не входящих в состав полярных групп; 2)  $\Delta E_{\text{аром}}^*$  вводится при наличии ароматических ядер с числовым коэффициентом, соответствующим числу этих ядер; 3)  $\Delta E_d^*$  вводится во всех случаях при наличии полярной группы любого типа; в случае хлорированных соединений (при наличии двух и более атомов Cl, присоединенных к одному и тому же углероду) необходимо вводить  $2\Delta E_d^*$ ; 4)  $\Delta E_{a,N}^*$  вводится при расчете  $\delta$  для биполярных апротонных растворителей амидного типа, при этом обычно диполь-дипольное взаимодействие за счет полярных групп учитывается введением соответствующего количества инкрементов  $\Delta E_d^*$ ; 5) то же относится к инкременту  $\Delta E_{a,S}^*$ , но для апротонных растворителей типа ДМСО; 6)  $\Delta E_h^*$  вводится при наличии водородной связи любого типа; 7)  $\Delta E_{=CCl_2}^*$  учитывает специфическое взаимодействие группы =CCl<sub>2</sub>, при этом  $\Delta E_d^*$  не вводится; 8)  $\Delta E_{O,\text{цикл}}^*$  учитывает проявление полярности в напряженных 3-5-членных циклах, содержащих атом O; 9)  $\Delta E_i^*$  вводится при переходе от нормальных углеводородов к разветвленным.

## 2. Рассчитываем параметр растворимости диметилформаида



$$\Delta E = 3\Delta E_C^* + 7\Delta E_H^* + \Delta E_O^* + 3\Delta E_d^* + \Delta E_{a,N}^* + \Delta E_N^* = 6579 \text{ кал/моль.}$$

В некоторых случаях для определения инкремента объема атома нет табличных данных. Тогда его можно рассчитать по следующей схеме. Например, необходимо определить инкремент объема атома углерода, обрамленного следующими атомами  $\text{H}-\overset{\text{N}}{\text{C}}-\text{O}$ , отличающегося от атома углерода в комбинации

41 (см. Приложение 8) тем, что к нему присоединен атом водорода, а не углеродный атом. Оценим, как изменится искомый объем при замене замещающего атома углерода на атом водорода. Изменение объема можно рассчитать из разности значений  $\Delta V_{C,1}$  и  $\Delta V_{C,4}$ , где  $\Delta V_{C,1}$  и  $\Delta V_{C,4}$  – величины, приведенные в Приложении 8. Имеем

$$\Delta V_C = \Delta V_{C,4} - \Delta V_{C,1} = 9 - 5 = 4 \text{ \AA}^3.$$

Следовательно, инкремент объема искомого атома углерода будет равен  $\Delta V_{C,41} + 4 \text{ \AA}^3 = 14,3 + 4 = 18,3 \text{ \AA}^3$ . Аналогично рассчитываем  $\Delta V$  атома углерода в группе NCH<sub>3</sub> по  $\Delta V_{C,37}$ :

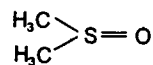
$$\Delta V_C'' = 14,6 + 4 = 18,6 \text{ \AA}^3;$$

$$\Sigma \Delta V = \Delta V_C' + \Delta V_C'' + \Delta V_{H,54} + \Delta V_{O,55} + \Delta V_{N,68} = 76,25 \text{ \AA}^3.$$

Отсюда

$$\delta_p = [6579,6 / (6,06 \cdot 10^{23} \cdot 76,25 \cdot 10^{-24})]^{0,5} = 11,9 \text{ (кал/см}^3\text{)}^{0,5}.$$

## 3. Рассчитываем параметр растворимости диметилсульфоксида



$$\Delta E = 2\Delta E_C^* + 6\Delta E_H^* + \Delta E_O^* + \Delta E_S^* + \Delta E_{a,S}^* + \Delta E_d^* = 7503 \text{ кал/моль;}$$

$$\Delta V = 2\Delta V_{C,44} + \Delta V_{S,75} + 6\Delta V_{H,54} + \Delta V_{O,65} = 70,1 \text{ \AA}^3;$$

$$\delta_p = [7503 / (6,06 \cdot 10^{23} \cdot 70,1 \cdot 10^{-24})]^{0,5} = 13,3 \text{ (кал/см}^3\text{)}^{0,5}.$$

Полиакрилонитрил растворим как в диметилформаиде, поскольку  $11,9 - 11,9 = 0$ , так и в диметилсульфоксиде, так как  $13,3 - 11,9 = 1,4$ , что меньше 2,0 (кал/см<sup>3</sup>)<sup>0,5</sup>.

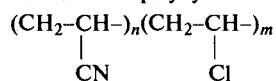
Для сополимера или смеси двух растворителей параметры растворимости вычисляются из соотношения

$$\delta_{1,2}^2 = \frac{\alpha_1 (\sum_i \Delta E_i^*)_1 + (1 - \alpha_1) (\sum_i \Delta E_i^*)_2}{N_A [\alpha_1 (\sum_i \Delta V_i)_1 + (1 - \alpha_1) (\sum_i \Delta V_i)_2]}, \quad (2.25)$$

где  $\alpha_1$  - мольная доля компонента 1 в сополимере или доля жидкости 1;  $(\sum_i \Delta E_i^*)_1$  и  $(\sum_i \Delta E_i^*)_2$  - эффективные энергии когезии компонентов 1 и 2 в сополимере или жидкостей 1 и 2;  $(\sum_i \Delta V_i)_1$  и  $(\sum_i \Delta V_i)_2$  - ван-дер-ваальсовы объемы компонентов.

**Задача.** Рассчитать параметры растворимости сополимера акрилонитрила (АН) и винилхлорида (ВХ) в соотношении 40:60% (мас.) и ацетона. Растворим ли этот волокнообразующий сополимер в ацетоне?

**Решение.** Формулу сополимера запишем в виде



Рассчитываем мольные доли компонентов. В сополимере содержится 40/53 моль АН и 60/62,5 моль ВХ.

Тогда

$$\alpha_1 = \frac{40/53}{40/53 + 60/62,5} = \frac{0,75}{1,71} = 0,44.$$

Из предыдущей задачи для ПАН имеем

$$(\sum_i \Delta E_i^*)_1 = 4623,2 \text{ кал/моль.}$$

Рассчитываем эту характеристику для ПВХ:

$$(\sum_i \Delta E_i^*)_2 = 2\Delta E_C^* + 3\Delta E_H^* + \Delta E_{Cl}^* + \Delta E_d^* = 2644,8 \text{ кал/моль;}$$

$$(\sum_i \Delta V_i)_2 = \Delta V_{C,7} + \Delta V_{C,51} + 3\Delta V_{H,54} + \Delta V_{Cl,81} =$$

$$= 13,1 + 10,1 + 3 \cdot 2 + 19,85 = 49,05 \text{ \AA}^3;$$

Следовательно,

$$\delta_{1,2} = \left[ \frac{0,44 \cdot 4623,2 + 0,56 \cdot 2644,8}{6,06 \cdot 10^{23} (0,44 \cdot 54 + 0,56 \cdot 49,05) 10^{-24}} \right]^{0,5} = 10,6 \text{ (кал/см}^3)^{0,5}.$$

Рассчитываем параметр растворимости ацетона  $\text{CH}_3\text{-C(=O)-CH}_3$ :

$$\sum_i \Delta E_i^* = 3\Delta E_C^* + 6\Delta E_H^* + \Delta E_O^* + \Delta E_d^* =$$

$$= 3 \cdot 550,7 + 8 \cdot 47,7 + 142,6 + 1623 = 3703,9 \text{ кал/моль;}$$

$$\sum_i \Delta V_i = 2\Delta V_{C,10} + \Delta V_{C,32} + \Delta V_{O,55} + 6\Delta V_{H,54} =$$

$$= 2 \cdot 17,2 + 12,8 + 5,85 + 6 \cdot 2 = 65,05 \text{ \AA}^3;$$

$$\delta_p = [3703,9 / (6,06 \cdot 10^{23} \cdot 65,05 \cdot 10^{-24})]^{0,5} = 9,7 \text{ (кал/см}^3)^{0,5}.$$

Так как  $\delta_{1,2} - \delta_p = 10,6 - 9,7 = 0,9$ , т.е. меньше 2,0, то сополимеры АН (40%) и ВХ (60%) могут растворяться в ацетоне.

## 2.4. СВОЙСТВА РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

### 2.4.1. Тэта-состояние растворов полимеров

Возможности приобретения макромолекулой, находящейся в растворе, наиболее вероятных конформаций могут быть реализованы лишь в том случае, если этому не будут препятствовать другие полимерные цепи.

Растворы полимеров, в которых взаимодействием сольватированных полимерных цепей можно пренебречь, называются разбавленными. На рис. 2.4 приведена схема, иллюстрирующая возможность конформационных переходов макромолекул в растворе; размеры звеньев и молекул растворителя условно приняты одинаковыми. Изменение конформации полимерной цепи становится возможным в том случае, когда имеется соответствующая "дырка" в структуре растворителя, находящаяся в пределах досягаемости звена полимера.

Движение молекул растворителя в системе полимер - растворитель также определяется наличием таких пустот, "дырок".

При случайных сближениях двух полимерных цепей звенья одной из них препятствуют звеньям другой проникать в занимаемую ими область раствора. Объем, который занят молекулярным клубком, образованным одной полимерной цепью не может быть занят другим и называется исключенным. Этот постулат относится и к отдельным сегментам.

Для свободносочлененной цепи справедливо уравнение

$$\Delta G_{см} = RT [n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + \chi_1 (b/a) n_2 \phi_2], \quad (2.26)$$

где  $b/a$  - отношение короткой и длинной осей макромолекулярного клубка (степень асимметрии полимерной цепи в разбавленном растворе);  $\chi_1$  - параметр взаимодействия полимер - растворитель (константа Флори);  $n_1$ ,  $\phi_1$  и  $n_2$ ,  $\phi_2$  - число молей и объемная доля растворителя и полимера в растворе соответственно.

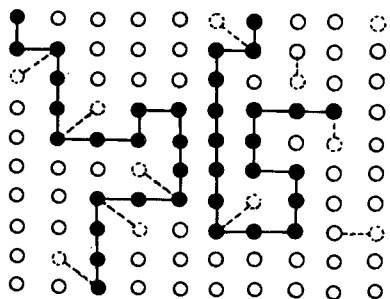


Рис. 2.4. Схема строения разбавленного раствора полимера; штриховыми кружками показаны "дырки"

Так как  $\partial G_{см}/\partial n_i = \mu_i - \mu_i^0 = \Delta\mu_i$ , то уменьшение химического потенциала растворителя в растворе по сравнению с его величиной для чистого растворителя составляет

$$\Delta\mu_i = -RT [1/2 - \chi_1] v_2^2 + v_2^3/3 + \dots \quad (2.27)$$

Пусть  $\frac{\Delta H_{см}}{RTv_2^2} = k_1$ ,  $\frac{\Delta S_{см}}{Rv_2^2} = \psi$  и  $\theta = \frac{k_1}{\psi} T$ ;

тогда

$$\Delta\mu_1 = \mu_1 - \mu_1^0 = -RT\psi_1(1 - \theta/T)v_2^2 \quad (2.28)$$

В термодинамически плохом растворителе значения  $\Delta H_{см}$  и  $\theta$  велики, т.е. раствор полимера тогда устойчив, когда  $\theta/T < 1$ .

В термодинамически хороших растворителях  $\Delta H_{см}$  и  $\theta$  сравнительно малы. Вследствие этого при понижении температуры растворы замерзают раньше, чем достигается условие  $T = \theta$ . Так как при  $T = \theta$  согласно уравнением (2.27) и (2.28)  $k_1 = \psi_1$ , то  $1/2 - \chi_1 = 0$ . Следовательно, при  $\theta$ -температуре  $\chi_1 = 0,5$ . В этих условиях макромолекулы при случайных столкновениях не взаимодействуют.

Таким образом, тэта-состояние (при  $\theta$ -температуре или в  $\theta$ -растворителе) соответствует состоянию идеального раствора. На фазовых диаграммах (см. рис. 2.3) ВКТР соответствует  $\theta$ -температуре раствора с бесконечно большой молекулярной массой.

Определить  $\theta$ -температуру методом анализа фазового равновесия можно, оценив температуру распада  $T_0$  для нескольких концентраций фракций полимера определенной молекулярной массы  $\bar{M}_n$ , используя уравнение Флори

$$\frac{1}{T_0} = \frac{1}{\theta} + \frac{v_p}{v_p\theta \cdot \Delta S_{см} \cdot \bar{M}_n^{1/2}} \quad (2.29)$$

где  $v_n$  и  $v_p$  — парциальные удельные объемы полимера и растворителя соответственно;  $\Delta S_{см}$  — энтропия растворения (смешения).

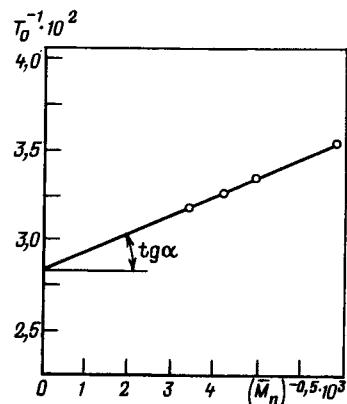


Рис. 2.5. Влияние молекулярной массы полимера на температуру фазового распада раствора  $T_0$

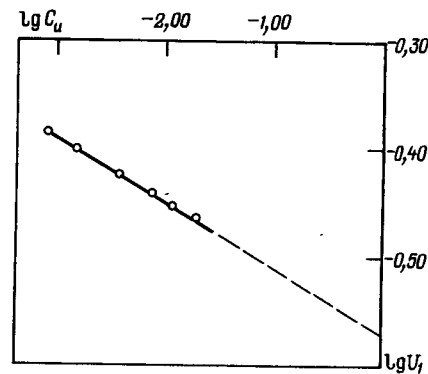


Рис. 2.6. Логарифмическая зависимость концентрации полимера в точке помутнения  $C_u$  от соотношения растворителя и осадителя  $U_1$

**Задача.** При определении  $\theta$ -температуры системы полистирол — циклогексан методом фазового равновесия были получены следующие результаты:

$\bar{M}_n$ .....	20000	35000	56000	82000
ВКТР, °C .....	28,4	29,8	30,5	31,8

Определить  $\theta$ -температуру системы.

**Решение.** Уравнение (2.29) описывает прямую в координатах  $T_0^{-1} - \bar{M}_n^{-0,5}$  (рис. 2.5).

Пересчет приведенных экспериментальных величин дан ниже:

$\bar{M}_n^{-1/2} \cdot 10^3$ .....	7,00	5,00	4,22	3,49
$1/T_0 \cdot 10^2$ .....	3,52	3,35	3,25	3,14

Экстраполяция  $\bar{M}_n^{-0,5} \rightarrow 0$  приводит к  $1/\theta = 2,89 \cdot 10^{-2}$ . На этом графике  $\text{tg} \alpha = v_p/(v_p\theta \cdot \Delta S_{см})$ . Следовательно,  $\theta$ -температура для этой системы равна 34,6 °C.

Такой метод оценки  $\theta$ -температуры используется для систем полимер — растворитель, которые способны распадаться при осаждении на две фазы.

Тэта-состояние раствора может быть также оценено по результатам определения "чисел осаждения" (по определению точки помутнения), используя метод турбидиметрического титрования. Он основан на титровании осадителем растворов фракций полимера различной концентрации до помутнения. На основании полученных результатов строят графики зависимости

(в логарифмических координатах) добавки осадителя от концентрации полимера и экстраполируют прямую на 100%-й полимер (рис. 2.6). Соотношение растворителя и осадителя в этой точке соответствует  $\theta$ -состоянию полимера. Важным преимуществом этого метода является малая зависимость результатов от молекулярной массы высокомолекулярного соединения.

**Задача.** При турбидиметрическом титровании при 20 °С 100 см<sup>3</sup> раствора полиметилметакрилата (ПММА) в бензоле *n*-гептаном были получены следующие результаты:

Концентрация ПММА, % (мас.) .....	0,1	0,5	1,0	1,5
Количество <i>n</i> -гептана, см <sup>3</sup> .....	55,0	50,3	47,8	46,5

Определить соотношение бензола и *n*-гептана в  $\theta$ -точке.

**Решение.** Определяем концентрацию полимера в точке помутнения ( $C_n$ ). Если исходная концентрация раствора 0,1% (мас.), то

$$C_n = 0,1 / (100\rho_1 + 55,0\rho_2),$$

где  $\rho_1$  и  $\rho_2$  – плотности бензола и *n*-гептана (879 и 660 кг/м<sup>3</sup> соответственно);

$$C_n = 0,1 / (100 \cdot 0,879 + 55,0 \cdot 0,660) = 8,05 \cdot 10^{-4}.$$

Тогда соотношение осадителя и растворителя в этой смеси составит

$$U_1 = 55,0 \cdot 0,660 / [(100 - 0,1) \cdot 0,879] = 0,413.$$

Результаты аналогичных расчетов для других концентраций сведены в следующую таблицу.

Концентрация полимера в растворе, %	Объем <i>n</i> -гептана, см <sup>3</sup>	Концентрация полимера в точке помутнения $C_n \cdot 10^3$ , г/г	$\lg C_n$	$U_1$	$\lg U_1$
0,1	55,0	0,805	-3,09	0,413	-0,39
0,5	50,3	4,13	-2,38	0,379	-0,42
1,0	47,8	8,37	-2,07	0,362	-0,44
1,5	46,5	12,64	-1,89	0,354	-0,45

Строим график зависимости  $\lg C_n$  в точке помутнения от  $\lg U_1$  (рис. 2.6). Экстраполируя полученную прямую до  $\lg C_n = 0$ , т.е. на 100%-ю концентрацию полимера, получаем на оси ординат отрезок  $(\lg U_1)_{C_n=100} = -0,56$ . Следовательно, соотношение *n*-гептана и бензола в  $\theta$ -растворителе равно 0,275, т.е. 0,275:1 (мас.).

Значения  $\theta$ -температур для различных систем полимер – растворитель могут быть определены также по изменению угла наклона линейной зависимости плотности и показателя преломления растворов полимеров от температуры.

Значения  $\theta$ -температур для некоторых систем приведены ниже:

Полимер	Растворитель	$\theta$ -температура, К
Амилоза	0,33 н. раствор КСl в воде	298
Ацетилцеллюлоза (57,3% связанной $\text{CH}_3\text{COOH}$ )	Ацетон	310
Триацетилцеллюлоза (61,2% связанной $\text{CH}_3\text{COOH}$ )	Бензиловый спирт	376
Поливинилхлорид	ДМФ	309,5

Однако уравнение (2.26) справедливо при  $b/a \rightarrow 1$ , т.е. в случае, когда макромолекула моделируется идеально гибкой цепью.

Если же макромолекула волокнообразующего полимера характеризуется ограниченной гибкостью (например, целлюлоза и ее эфиры, полиакрилонитрил, поли-*n*-фенилентерефталамид и др.), то уравнение (2.12) должно быть записано в виде

$$-\Delta G_{\text{см}} = \Delta H_{\text{см}} - T\Delta S_{\text{об}}, \quad (2.30)$$

где  $\Delta S_{\text{об}} = \Delta S_{\text{см}} + \Delta S_{\text{д}}$  (здесь  $\Delta S_{\text{об}}$  – общая энтропия;  $\Delta S_{\text{см}}$  – изменение энтропии в результате смешения полимера и растворителя,  $\Delta S_{\text{д}}$  – энтропия дезориентации макромолекул).

В этом случае

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{см}} = RT \{ & n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + \chi_1 (b/a) n_2 \phi_2 + \\ & + n_2 \ln [0,5(b/a)z] + n \ln (b/a - 1) + n(b/a - 2) [f_0 \ln f_0 + \\ & + (1 - f_0) \ln (1 - f_0) - f_0 \ln (z - 2) + f_0 (\epsilon/kT)] \}, \end{aligned} \quad (2.31)$$

где  $z$  – координационное число “квазирешетки” раствора;  $f_0$  – параметр гибкости полимерной цепи;  $\epsilon$  – энергетический параметр, характеризующий вероятность образования предельно распрямленных макромолекул, т.е. это величина, функционально связанная с  $U_0$ ;  $k$  – константа Больцмана;  $T$  – температура, К.

Параметр гибкости полимерной цепи  $f_0$  может быть математически описан с использованием следующей модели (см. рис. 2.4).

Представим раствор полимера как некоторую регулярную систему в виде лабильной решетки с координационным числом  $z$ . Состоит такая “квазирешетка” из  $n$  ячеек.

Пусть одна из  $z - 1$  доступных для полимерной цепи ячеек, заполнение которой  $i$ -м сегментом макромолекулы не препятствует образованию предельно вытянутой конформации цепи (т.е. палочкообразной форме ее), характеризуется энергией, которая на величину  $\epsilon$  меньше остальных  $z - 2$  ячеек. Тогда равно-

весная гибкость макромолекул  $f_0$  определяется из условия

$$\frac{\partial(\Delta G_{с.м})}{\partial f_0} = 0.$$

Следовательно, исходя из уравнения (2.31), получаем, что

$$f_0 = (z - 2)\exp(-\varepsilon/kT)[1 + (z - 2)\exp(-\varepsilon/kT)]^{-1}. \quad (2.32)$$

Очевидно, что  $f_0$  не зависит от концентрации полимера в растворе. Для оценки  $f_0$  могут служить все методы определения размеров цепей, в том числе и  $(h_0^2)^{1/2}$ , характеризующий скелетную гибкость. Пороговое значение  $f_0 = 0,63$ : все полимеры, макромолекулы которых характеризуются  $f_0 > 0,63$ , относятся к гибкоцепным, а  $f_0 < 0,63$  – к жесткоцепным.

#### 2.4.2. Коллигативные свойства реальных растворов полимеров

В реальных растворах взаимодействие между молекулами растворителя и полимера приводит к изменению равновесной гибкости полимерных цепей и, как результат, к изменению числа кинетически независимых сегментов макромолекул. Увеличение концентрации растворенного полимера обуславливает также возрастание вероятности столкновений сегментов соседних молекул, что соответствует интенсификации межмолекулярных взаимодействий в системе и характеризуется изменением химического потенциала  $\Delta\mu_1$  [см. уравнение (1.23)].

Как было отмечено ранее, уравнение (1.25) графически изображается прямой с тангенсом угла наклона  $\operatorname{tg}\alpha = RT/\bar{M}_n \cdot B$  (см. рис. 1.7).

Значения второго вириального коэффициента  $B$  обуславливаются величиной  $\bar{M}_n$ , разветвленностью и полидисперсностью полимера, гибкостью макромолекул. Иными словами, коэффициент  $B$  может служить мерой отклонения осмотических свойств реального раствора от идеального в результате "разбухания" молекулярных клубков. Этот процесс, обусловленный осмосом растворителя в молекулярный клубок, предполагает изменение конформаций макромолекул, переход их в новые энергетические состояния. Разница между обоими равновесными энергетическими уровнями соответствует работе упругих сил, стремящихся вернуть молекулу в первоначальное состояние. Разбухание клубков прекращается, когда осмотические силы уравновешиваются упругими.

Значение коэффициента  $B$  зависит от разветвленности макромолекул. Увеличение разветвленности при  $\bar{M}_n = \text{const}$  приводит к уменьшению второго вириального коэффициента. Отношение  $m = B_n/B_p$ , где  $B_n$  и  $B_p$  – вторые вириальные коэффициенты линейного и разветвленного полимеров с одинаковой молекулярной массой соответственно, в данном растворителе может служить мерой разветвленности.

**Вопрос.** При изучении зависимости осмотического давления  $\pi_0$  от концентрации растворов двух образцов полиэтилена низкой плотности в декалине при 120 °С было установлено, что в обоих случаях значение  $[\pi_0] = 1,93$ . Однако высота подъема растворов конечной концентрации в капилляре осмометра для одного из образцов больше. Объясните возможную причину этого явления.

**Ответ.** Возможной причиной различного подъема растворов в капиллярах может быть различие в полидисперсности и степени разветвленности сравниваемых образцов полиэтилена.

Значение  $B$  является также мерой сродства между растворителем и полимером. Растворение полимера – самопроизвольный процесс, сопровождающийся уменьшением химических потенциалов. Поэтому коллигативные характеристики, в том числе и осмотическое давление  $\pi_0$ , являются мерой интенсивности взаимодействия между полимером и растворителем. В хорошем растворителе значения  $B$  велики. При растворении полимера в плохом растворителе происходит минимальное изменение коллигативных свойств.

Растворитель, в котором  $B = 0$ , соответствует  $\theta$ -растворителю.

Для  $\theta$ -растворителя зависимость  $\pi_0/C = f(C)$  выражается прямой 2 (см. рис. 1.7).

Ранее отмечалось, что расчетные размеры молекулярных клубков меньше реальных. Это связано с фактическими ограничениями свободы конформационных переходов потенциальным барьером  $U_0$ . Дополнительные ограничения в изменении формы макромолекул возникают в результате взаимодействия полимера с растворителем.

Если  $[h_0^2]^{1/2}$  характеризует размеры молекулярного клубка, обусловленные скелетной гибкостью, а  $[\bar{h}^2]^{1/2}$  – аналогичная характеристика для реальной макромолекулы в данном растворителе, то их отношение  $\zeta$  служит мерой разбухания молекулярного клубка в данном растворителе. Коэффициент  $\zeta$  показывает, во сколько раз изменяются размеры макромолекулы в результате внутримолекулярных взаимодействий соседних сольватированных сегментов.

Чем выше сродство растворителя к полимеру, тем больше ограничений возникает для свободного вращения звеньев макромолекулы относительно друг друга, тем сильнее разбухание молекулярного клубка:

$$\zeta = [\bar{h}^2]^{1/2} : [\bar{h}_0^2]^{1/2}, \quad (2.33)$$

где  $[\bar{h}^2]^{1/2}$  и  $[\bar{h}_0^2]^{1/2}$  – размеры молекулярного клубка в тэта- и данном растворителе соответственно.

В  $\theta$ -растворителе отсутствуют объемные эффекты, связанные с взаимным отталкиванием звеньев: при этом образуется невозмущенный клубок.

Коэффициент разбухания  $\zeta$  зависит от температуры  $T$ . При  $T = \theta$   $\zeta = 1$ . Это справедливо для всех волокнообразующих полимеров. Зависимость этой характеристики от молекулярной массы для достаточно длинных полимерных цепей следующая  $\zeta = \bar{M}_n^{0,1}$ .

Разбухание молекулярных клубков в растворителе обусловливается изменением свободной энергии конформационных переходов и описывается уравнением Флори

$$\zeta^5 - \zeta^3 = 2C_m \psi_1 (1 - \theta/T) \bar{M}_n^{1/2}. \quad (2.34)$$

Здесь  $\psi_1$  – параметр, характеризующий энтропию смешения сегментов полимерной цепи с молекулами растворителя. Величина  $C_m$  определяется из соотношения

$$C_m = \frac{27}{\sqrt{32}\pi^3} \frac{v_{\Pi}}{N_A v_p} \left( \frac{\bar{M}}{\bar{h}^2} \right)^{3/2}, \quad (2.35)$$

где  $N_A$  – число Авогадро;  $v_{\Pi}$  – объемная доля полимера;  $v_p$  – мольный объем растворителя.

Изменение химического потенциала, обусловленного взаимодействием сегментов и растворителя; становится при этом равным нулю [см. уравнение (2.28)].

В  $\theta$ -условиях изменение конформации макромолекул определяется только скелетной гибкостью полимерных цепей.

Мерой равновесной гибкости макромолекул в растворе может служить величина статистического сегмента, оцениваемая по результатам осмометрических измерений. Для раствора конечной концентрации справедлива формула  $\pi_0 = RTC/\bar{M}_c$ , где  $\bar{M}_c$  – молекулярная масса сегмента.

Таблица 2.4. Значение второго вириального коэффициента  $B$  для некоторых систем полимер – растворитель

Полимер	Растворитель	Температура, °C	$M_n \cdot 10^{-4}$	$B \cdot 10^2$ , $\text{дм}^3/(\text{г}^2 \cdot \text{моль})$
Поливинилхлорид	Циклогексанон	48	7	29,7
Поливинилацетат	Ацетон	30	20	6,0
Полиакрилонитрил	Диметилформамид	25	5,2	19,0
Полистирол	Бензол	20	15	2,73
Полиэтиленоксид	Вода	25	7	1,01
Вторичный ацетат целлюлозы ( $\gamma = 240$ )	Тетрахлорэтилен	25	5,9	2,4
Триацетат целлюлозы	Диметилсульфоксид	25	9	12,6
Карбоксиметилцеллюлоза ( $\gamma = 70$ )	Вода	25	7,5	0,29
Нитрат целлюлозы ( $\gamma = 210$ )	Ацетон	20	8	4,3

**Вопрос.** При изучении осмотических свойств растворов одного и того же образца полистирола в различных растворителях в изотермических условиях были найдены следующие значения  $B$  [ $100 \text{ см}^3 (\text{г}^2 \cdot \text{моль})^{-1}$ ]:

Толуол.....	$3,12 \cdot 10^{-2}$
Дихлорэтан.....	$2,88 \cdot 10^{-2}$
Циклогексан.....	$-0,24 \cdot 10^{-2}$

Объясните возможную причину таких различий в значениях второго вириального коэффициента.

**Ответ.** Различия в значениях коэффициента  $B$  объясняются различным термодинамическим сродством растворителя к полимеру (качеством растворителя).

С увеличением молекулярной массы полимера величина коэффициента  $B$  уменьшается во многих случаях в соответствии с уравнением

$$B = C_1 \bar{M}_n^{-\beta}, \quad (2.36)$$

где  $C_1$  и  $\beta$  – постоянные.

Например, для системы полиакрилонитрил – диметилформамид при  $25^\circ\text{C}$   $C_1 = 2,43 \cdot 10^{-2}$ , а  $\beta = 0,22$ . Значения коэффициента  $B$  для растворов некоторых волокнообразующих полимеров приведены в табл. 2.4.

**Задача.** Вычислить второй вириальный коэффициент  $B$  для раствора поли- $\alpha$ -метилстирола в толуоле при  $25^\circ\text{C}$  (из данных задачи на с. 30).

**Решение.** Из графика зависимости  $\pi_0/C = f(C)$  находим

$$\text{tg} \alpha = 2 \cdot 10^{-2} / 3 \cdot 10^{-4} = 66;$$

так как  $\text{tg} \alpha = RTB/\bar{M}_n$ , то  $B = 2,7 \cdot 10^{-2} \text{ дм}^3/(\text{г}^2 \cdot \text{моль})$ .

Изменение химического потенциала растворителя при разбавлении раствора описывается уравнением

$$\begin{aligned} -\Delta\mu_1 &= (\mu_1 - \mu_1^0) = \pi_0 V_1 = \\ &= RTCV_1 \left[ \frac{1}{M_n} + \frac{\rho_1}{\rho_n^2 M_0} (0,5 - \chi_1) C \right], \end{aligned} \quad (2.37)$$

где  $V_1$  – мольный объем раствора;  $\rho_1$  – плотность растворителя;  $M_0$  – молекулярная масса растворителя;  $\rho_n$  – плотность полимера;  $\chi_1$  – параметр взаимодействия, характерный для данной системы полимер – растворитель (параметр взаимодействия Флори).

Сопоставляя уравнения (1.23) и (2.37), легко видеть, что коэффициент  $B$  связан с  $\chi_1$  следующим соотношением:

$$B = [RT/(\rho_n^2 M_0)](0,5 - \chi_1). \quad (2.38)$$

**Задача.** Вычислить значение параметра взаимодействия  $\chi_1$  для растворов карбоксиметилцеллюлозы в 0,5M водном растворе NaCl, если при 25 °C  $B = 1,45 \cdot 10^{-2}$  дм<sup>3</sup>/(г<sup>2</sup>·моль);  $\rho_n = 1,502$  г/см<sup>3</sup>;  $\rho_1 = 1,020$  г/см<sup>3</sup>.

**Решение.** Значение  $M_0$  для раствора соли принимаем равным аддитивной мольной сумме компонент. Тогда согласно формуле (2.38) имеем

$$\chi_1 = 0,5 - B \rho_n^2 M_0 / (\rho_1 RT) = 0,49 \approx 0,5.$$

Второй вириальный коэффициент  $B$  может быть экспериментально оценен из данных осмотического давления  $\pi_0$  при двух концентрациях:

$$B = \frac{\pi_0'' / C_2 - \pi_0' / C_1}{RT(C_2 - C_1)M_n}. \quad (2.39)$$

**Задача.** Вычислить значение  $B$  для растворов полиэтилентерефталата с  $\bar{P}_n = 120$  в гексафторизопропаноле при 25 °C, если раствор полимера, имеющий концентрацию  $C_1 = 1,0$  г·дм<sup>-3</sup>, характеризуется  $\pi_0' = 0,7 \cdot 10^{-2}$  атм, а  $C_2 = 3,5$  г·дм<sup>-3</sup> – значением  $\pi_0'' = 2,7 \cdot 10^{-2}$  атм.

**Решение.** Величина  $\bar{M}_n = 120 \cdot 192 \approx 23 \cdot 10^3$ .

Согласно формуле (2.39) имеем

$$B = \frac{2,7 \cdot 10^{-2} / (3,5 \cdot 10^{-3}) - 0,7 \cdot 10^{-2} / (1,0 \cdot 10^{-3})}{82,056 \cdot 298(3,5 - 1,0)10^{-3} \cdot 23 \cdot 10^3} = 4,27 \cdot 10^{-3}.$$

Второй вириальный коэффициент  $B$  связан с молекулярными параметрами цепей, а также  $\zeta$  [см. уравнение (2.33)] следующим соотношением:

$$B = 4\pi^{3/2} N_A ([\bar{h}^2] / \bar{M}_n)^{3/2} f(z_1). \quad (2.40)$$

Здесь  $N_A$  – число Авогадро;  $f(z_1)$  – убывающая функция  $z$ , где  $z_1$  – параметр исключенного объема.

Для  $z_1 \ll 1$  имеем  $f(z_1) = 1 - 2,865z_1 - 9,202z_1^2 \dots$

При  $z_1 = 0$  значение  $f(z_1) = 1$ .

Принимая во внимание величину разбухания молекулярного клубка [см. уравнение (2.34)], можно показать, что

$$\zeta^5 - \zeta^3 = 1,276z_1.$$

### 2.4.3. Гидродинамические свойства разбавленных растворов полимеров

Изменение термодинамического качества растворителя, молекулярной массы полимера или температуры раствора вызывает изменение размеров и формы молекулярных клубков. Это приводит к изменению гидродинамических свойств разбавленных растворов полимеров.

Согласно закону Стокса сила сопротивления, которое испытывает сферическая частица при движении в вязкой среде с вязкостью  $\eta_0$ , определяется по формуле

$$F = 6\pi\eta_0 r \bar{v}, \quad (2.41)$$

где  $\bar{v}$  – средняя скорость движения частиц в растворе.

Движение статистически свернутой в клубок макромолекулы в разбавленном растворе определяется коэффициентом поступательного трения  $f'$ :

$$f' = F / \bar{v}.$$

Для длинных гибких полимерных цепей установлено, что  $f' \approx \bar{M}_v^{1/2}$ . В этом случае

$$f' = 5,11\eta_0 [\bar{h}^2]^{1/2}. \quad (2.42a)$$

Для жестких макромолекул принимают

$$f' = 3\pi\eta_0 L / (\ln L + 0,57), \quad (2.42b)$$

где  $L$  – “контурная длина” полимерной цепи.

Макромолекулы, находящиеся в растворе, испытывают гидродинамическое воздействие молекул растворителя, а те в свою очередь – кинетически активных участков полимерных цепей (см. рис. 2.4).

Влияние концентрации полимера на вязкостные свойства его растворов может быть описано некоторым степенным рядом:

$$\eta_{уд} = A_0 C + A_1 C^2 + A_2 C^3 + \dots$$

В первом приближении эта зависимость определяется как закон Эйнштейна:

$$\eta_{уд} = \psi\phi; \quad (2.43)$$

здесь  $\psi$  – коэффициент формы; для сферической частицы  $\psi = 2,5$ , для клубков анизотропной формы

$$\psi = 2,5 + (1/16)(b/a)^2, \quad (2.44)$$

где  $a$  и  $b$  – большая и малая полуоси гипотетического эллипсоида вращения молекулярного клубка;  $\phi$  – объемная доля полимера.

Закон Эйнштейна выполняется достаточно строго лишь до концентрации  $C_k \leq [\eta]^{-1}$ .

При содержании полимера в растворе большем, чем  $C_k$ , нарушается линейная зависимость  $\eta_{уд}/C = f(C)$  вследствие интенсификации межмолекулярных взаимодействий.

Хаггинс показал, что  $A_0 = [\eta]$ , а  $A_1 = [\eta]^2 k'$ . Для большинства систем полимер – растворитель справедливо следующее уравнение:

$$\eta_{уд}/C = [\eta] + k'[\eta]^2 C + \dots \quad (2.45)$$

Соответствующее разложение в ряд аналогичной зависимости приведенной логарифмической вязкости дает следующее соотношение:

$$(\ln \eta_{отн})/C = [\eta] + \beta^0 [\eta]^2 C + \dots \quad (2.46)$$

Легко показать, что  $k' = 0,5 + \beta^0$ .

Величина  $k'$  – константа Хаггинса – зависит от молекулярной массы и свойств системы полимер – растворитель и может служить характеристикой интенсивности взаимодействия полимера с растворителем. Значение  $k'$  возрастает с ухудшением термодинамического качества растворителя и уменьшается с понижением температуры.

Судить о степени разветвленности полимера по величине  $k'$  нельзя.

**Задача.** Рассчитать средневязкостную молекулярную массу  $\bar{M}_v$  и константу Хаггинса  $k'$  для растворов изотактического полипропилена в тетралине при 125 °С, если получены следующие значения удельной вязкости:

$C, \text{ г/100 см}^3$	0,1	0,2	0,3	0,4
$\eta_{уд}$	0,21	0,43	0,65	0,88

**Решение.** Рассчитываем для каждой концентрации приведенную вязкость  $\eta_{уд}/C$ : 2,10; 2,15; 2,17; 2,20 и строим график зависимости  $\eta_{уд}/C$  от  $C$  (рис. 2.7). Находим  $[\eta] = 2,08$  и по уравнению Марка – Хаувинка – Флори (1.32) вычисляем молекулярную массу.

Согласно Приложению 6,

$$K_\eta = 0,8 \cdot 10^{-4}, \text{ а } \alpha = 0,8; \bar{M}_v^{0,8} = 2,08 / (0,8 \cdot 10^{-4}) \text{ и } \bar{M}_v = 3,56 \cdot 10^5.$$

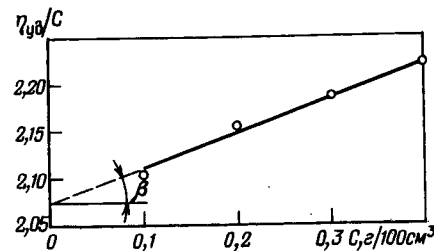


Рис. 2.7. Зависимость приведенной вязкости  $\eta_{уд}/C$  от концентрации  $C$  для растворов изотактического полипропилена в тетралине при 125 °С

Из рис. 2.7 находим значение  $A_1$  как тангенс угла наклона прямой  $\text{tg}\beta$ :  $A_1 = \text{tg}\beta = 0,3$ , отсюда  $k' = A_1/[\eta]^2 = 0,3/2,08^2 = 0,07$ .

Изменение термодинамического качества растворителя обуславливает соответствующее увеличение или уменьшение коэффициентов разбухания молекулярного клубка  $\zeta$ .

Как отмечалось ранее, в хороших растворителях  $\zeta > 1$ . Вычислить  $[\bar{h}^2]^{1/2}$  и  $\eta$  можно из уравнения Флори

$$[\eta] = \Phi_0 \frac{[\bar{h}^2]^{3/2}}{M_n} = \Phi_0 \frac{[\bar{h}_0^2]^{3/2}}{M_n} \zeta^3, \quad (2.47)$$

здесь  $\Phi_0$  – некоторая постоянная, уменьшающаяся от  $2,84 \cdot 10^{21}$  в  $\theta$ -растворителе до  $1,60 \cdot 10^{21}$  в хороших растворителях (концентрация раствора выражена в г/100 см<sup>3</sup>).

**Вопрос.** При добавлении в диметилформамидный раствор полиакрилонитрила небольших количеств метилового спирта наблюдается снижение характеристической вязкости. Объясните причину этого явления.

**Ответ.** Метилловый спирт является нерастворителем для полиакрилонитрила. Введение его в диметилформамидные растворы ухудшает термодинамическое качество растворителя, что приводит к свертыванию молекулярных клубков, уменьшению их гидродинамического сопротивления и в результате – к снижению  $[\eta]$ .

Так как изменение второго вириального коэффициента  $B$  обусловлено теми же факторами, что и изменение  $\zeta$ , то

$$B = \frac{\sqrt{32}\pi N_A}{9\Phi_0} \frac{[\eta]}{M_n} \ln \left[ 1 + \frac{\sqrt{\pi}}{2} (\zeta^2 - 1) \right]. \quad (2.48)$$

Поэтому в  $\theta$ -растворителе  $\zeta = 1$  и  $B = 0$ .

**Задача.** Рассчитать среднеквадратичное расстояние между концами статистически свернутой макромолекулы полиакрилонитрила в  $\theta$ -растворителе диме-



тилформамид – метиловый спирт (80:20), если для полимера с  $\bar{M}_v = 8 \cdot 10^5$   $[\eta]_0 = 4,23$ .

**Решение.** Так как для  $\theta$ -растворителя  $\zeta = 1$  и  $\Phi_{0,\theta} = 2,84 \cdot 10^{21}$ , то, согласно формуле (2.47),

$$[\bar{h}^2]^{3/2} = \bar{M}_v [\eta]_0 / \Phi_{0,\theta} = 1,19 \cdot 10^{-15};$$

$$[\bar{h}_0^2] = 1,12 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2;$$

$$[\bar{h}_0^2]^{1/2} = 1,06 \cdot 10^{-6} \text{ см} = 106 \text{ нм}.$$

Отметим, что для системы полиакрилонитрил – диметилформамид

$$\Phi_0 = 2,72 \cdot 10^{21}.$$

Значения  $\zeta$  могут быть вычислены из значений  $[\eta]$  в данном и в  $\theta$ -растворителе:

$$\zeta^2 = ([\eta]/[\eta]_0)^{2/3}. \quad (2.49)$$

**Вопрос.** В результате осмометрических исследований кадоксеновых растворов фракционированных препаратов целлюлозы и амилозы было установлено, что значения  $\bar{M}_n$  в обоих случаях идентичны. Однако вискозиметрические измерения показали, что  $[\eta]$  для целлюлозы больше, чем для амилозы. Объясните вероятную причину этого эффекта.

**Ответ.** Различия в значениях  $[\eta]$  для кадоксеновых растворов целлюлозы и амилозы могут быть объяснены как различной скелетной гибкостью макромолекул сравнимых полисахаридов, так и различными величинами термодинамического сродства растворителя и полимера, т.е. их равновесной гибкостью.

**Задача.** Вычислить коэффициент разбухания  $\zeta$  для поливинилацетата, если в ацетоне  $[\eta] = 2,52$ , а в  $\theta$ -растворителе – смеси метилпропилкетон – гептан –  $[\eta]_0 = 0,92$ .

**Решение.** В соответствии с уравнением (2.49)

$$\zeta = ([\eta]/[\eta]_0)^{1/3} = 1,4.$$

Следует отметить, что значения константы Флори в различных растворителях зависят от  $\zeta$ :

$$\Phi_0 = \Phi_{0,\theta} (0,753 + 0,247 \zeta^3), \quad (2.50)$$

где  $\Phi_{0,\theta}$  – константа Флори для  $\theta$ -растворителя, равная  $2,84 \cdot 10^{21}$ .

**Задача.** Вычислить величину сегмента Куна  $L_k$  макромолекул полиакрилонитрила в  $\theta$ -растворителе при  $25^\circ\text{C}$ , если  $K_{n,\theta} = 8,0 \cdot 10^5$ .

**Решение.** Согласно уравнениям (1.32) и (2.47) имеем

$$[\eta]_0 = \Phi_{0,\theta} [\bar{h}_0^2]^{3/2} \bar{M}_v = K_{n,\theta} \bar{M}_v^{0,5}.$$

Поэтому

$$L_k = M_0 (K_{n,\theta} / \Phi_{0,\theta})^{2/3}, \quad (2.51)$$

где  $M_0$  – молекулярная масса элементарного звена;

$$L_k = 53 \left( \frac{8 \cdot 10^5}{2,84 \cdot 10^{21}} \right)^{2/3} \approx 1,2 \text{ нм}.$$

**Задача.** Вычислить  $[\bar{h}_0^2]$  макромолекулы с  $\bar{M}_v = 5 \cdot 10^5$ , если в некотором растворителе этот полимер характеризуется  $[\eta] = 56,8$ . Значение  $\alpha = 0,5$ .

**Решение.** Если  $\alpha = 0,5$ , то полимер растворен в  $\theta$ -растворителе, для которого  $\zeta = 1$ . Поэтому

$$[\bar{h}_0^2] = 56,8 \cdot 5 \cdot 10^5 / (2,84 \cdot 10^{21}) = 1 \cdot 10^{-16}.$$

$$\text{Следовательно, } [\bar{h}_0^2]^{1/2} = 46,4 \text{ нм}.$$

Изучение гидродинамических свойств и светорассеяния разбавленных растворов позволяет получить определенную информацию о размерах и форме молекулярных клубков в растворе. Лишь в  $\theta$ -растворителе макромолекулы приобретают конформацию статистического клубка, в котором взаимное расположение звеньев и сегментов может быть описано вероятностной кривой Гаусса. Тэта-состояния раствора можно достигнуть, либо варьируя соотношение растворитель – осадитель, либо изменяя температуру. Ниже приводятся значения  $\theta$ -температур (в  $^\circ\text{C}$ ) для растворов полиакрилонитрила в различных растворителях:

Диметилформамид.....	131
Диметилсульфоксид.....	96
Азотная кислота 60%-я.....	47
$\gamma$ -Бутиролактон.....	107
Гидроксиацетонитрил.....	57

Например, подбор  $\theta$ -растворителя методом изменения состава растворяющей смеси основан на определении значения постоянной  $\alpha$  в уравнении Марка – Хаувинка – Флори в различных растворителях при изотермических условиях.

**Задача.** Рассчитать состав растворителя для сополимера акрилонитрила с винилпиридином в  $\theta$ -точке, если из вискозиметрических данных для его растворов в смеси диметилформамид – метиловый спирт получены следующие значения:

ДМФ:СН <sub>3</sub> ОН, % (об.).....	100:0	95:5	90:10	86:14	82:18
$\alpha$ .....	0,81	0,74	0,66	0,60	0,54

**Решение.** Строим график зависимости  $\alpha$  от состава растворителя (рис. 2.8) и при экстраполяции прямой на линию, проведенную через  $\alpha = 0,5$  параллельно оси абсцисс, получаем точку, соответствующую составу  $\theta$ -растворителя: 80% (об.) диметилформамида + 20% (об.) метилового спирта.

Размеры макромолекулярных клубков можно определить также по интенсивности рассеяния света частицами под одинаковыми углами  $\theta$  для различных длин волн  $\lambda$  (по дисперсии светорассеяния), если воспользоваться следующим уравнением:

$$\frac{HC}{R_\theta} = \frac{1}{M_w} \left( 1 + \frac{1}{3} \frac{8\pi^2}{3\lambda^2} [\bar{h}^2] \sin^2 \frac{\theta}{2} \right). \quad (2.52)$$

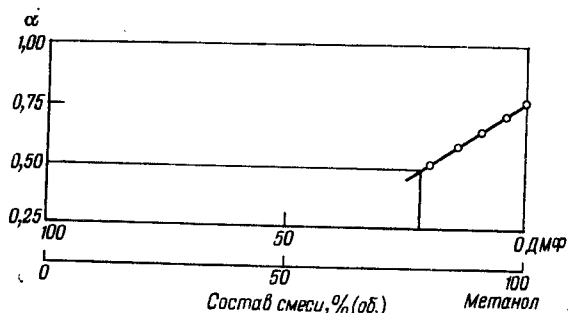


Рис. 2.8. Зависимость  $\alpha$  от состава растворитель-осадитель (система полиакрилонитрил-диметилформамид-метанол) при 25°C

**Вопрос.** Объясните, почему в хороших растворителях значение  $HC/R_0$  для эквипонцентрированных растворов больше, чем в  $\theta$ -растворителе.

**Ответ.** Так как величина  $HC/R_0$  связана со статистическим размером молекулярного клубка, то ухудшение термодинамического качества растворителя (уменьшение  $[\overline{h^2}]$  при  $\overline{M}_w = \text{const}$ ) влечет за собой ее снижение.

Из сопоставления уравнений (2.48) и (1.58) становится очевидным, что величина  $HC/\tau$  зависит от значений второго вириального коэффициента  $B$ . Если размер молекулярного клубка соизмерим с длиной волны падающего света или больше ее  $[\geq(\lambda/20)]$ , то возникает асимметрия рассеянного света [см. уравнение (2.49)].

Так, по графику двойной экстраполяции (по Зимму) можно, оценивая  $\text{tg}\varphi$  (см. рис. 1.20), определить  $B$ , так как

$$2B = \text{tg}\varphi \cdot \overline{M}_w. \quad (2.53)$$

Из этого же графика может быть определен и радиус инерции молекулярного клубка:

$$[\overline{r^2}] = \frac{3}{16\pi(n_0/\lambda)^2} \frac{\text{tg}\omega}{h'}$$

где  $n_0$  – показатель преломления растворителя;  $h'$  – величина отрезка от начала координат.

Для свободносочлененной цепи  $[\overline{r^2}] = (1/6)[\overline{h^2}]$ , а для жесткой цепи (для  $f_0 < 0,63$ )  $[\overline{r^2}] = (1/12)L^2$ .

Однако достоверная оценка размеров частиц этим способом возможна в двух случаях:

1) при получении на кривой  $HC/R_0 = f[\sin^2(\theta/2) + KC]$  не менее 4–5 экспериментальных точек в области

$$(8/3)\pi^2([\overline{h^2}]/\lambda^2)\sin^2(\theta/2) < 1,$$

что реализуется при  $([\overline{h^2}]/\lambda^2)^{1/2} < 0,7$ , т.е. при размерах молекулярных клубков  $< 120$  нм;

2) при получении на кривой  $HC/R_0 = f[\sin^2(\theta/2) + KC]$  не менее 4–5 экспериментальных точек в области

$$(8/3)\pi^2([\overline{h^2}]/\lambda^2)\sin^2(\theta/2) > 6,$$

что реализуется при  $([\overline{h^2}]/\lambda^2)^{1/2} > 0,7$ , т.е. при размерах молекулярных клубков  $> 250$  нм.

## ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. В чем заключается различие между понятиями конформация и конфигурация, термодинамическая и кинетическая гибкость макромолекул?

2. Какими характеристиками можно оценить гибкость макромолекулы?

3. Как влияет первичная структура макромолекулы на ее гибкость?

4. Какими способами можно определить  $\theta$ -состояние полимеров?

5. При турбидиметрическом титровании 50 см<sup>3</sup> раствора полиизобутилена в хлорбензоле *n*-пропанолом при температуре 14 °C получены следующие данные:

Концентрация полиизобутилена, %.....	0,1	0,2	0,4	0,6	1,0
Количество <i>n</i> -пропанола, см <sup>3</sup> .....	28,4	27,1	26,5	25,3	24,9

Рассчитать состав  $\theta$ -растворителя (соотношение хлорбензола и *n*-пропанола).

6. Вычислить  $\theta$ -температуру для системы полистирол – растворитель. Данные по критическим температурам растворения (на кривых НКТР и ВКТР) в зависимости от молекулярной массы приведены в таблице:

№ варианта	Растворитель	НКТР, ВКТР	Температура, К, при $\overline{M}_w \cdot 10^{-4}$ , равной					
			3,7	9,72	20,0	40,0	67,0	270
1	Бензол	НКТР	538,7	532,5	530,5	528,9	527,0	525,0
2	Метилциклогексан	НКТР	518,8	505,9	499,9	494,6	492,9	488,4
		ВКТР	309,7	321,8	327,4	332,7	334,5	339,6
3	Метилэтилкетон	НКТР	463,2	448,4	441,1	434,5	431,8	425,7
4	Толуол	НКТР	567,2	559,9	557,2	554,9	553,1	552,0
5	Циклогексан	НКТР	510,9	502,1	496,9	494,7	491,7	488,6
		ВКТР	285,6	293,5	297,0	300,3	301,1	304,2
6	Циклопентан	НКТР	455,3	445,5	440,0	435,4	433,8	429,5
		ВКТР	267,0	276,2	280,9	284,7	285,9	289,9

7. Как можно определить  $\theta$ -температуру из эбулиоскопических данных?

8. На чем основано определение  $\theta$ -температуры осмометрическим методом?

9. Доказать, что при  $\theta$ -температуре не наблюдается отклонения от идеальности в разбавленных растворах полимеров.

10. Зависимость относительного давления паров растворителя над раствором полимера от мольной доли растворителя подчиняется закону Рауля. Каково термодинамическое качество растворителя?

11. Система полимер – растворитель характеризуется ВКТР. Каковы изменения энтальпий и энтропий смешения в области между ВКТР и  $\theta$ -температурой?

12. Как изменится второй вириальный коэффициент раствора В полистирола в бензоле при введении в него метанола?

13. Каким математическим условиям удовлетворяют параметр взаимодействия (по Флори)  $\chi_1$  и второй вириальный коэффициент  $B$  в уравнении осмотического давления для растворов полимеров в хороших растворителях?

14. Показать расчетом  $\delta_p$  и  $\delta_n$ , растворяется ли поливинилхлорид в циклогексаноне при температуре 25 °С.

15. Показать расчетом  $\delta_p$  и  $\delta_n$ , растворяется ли полиакрилонитрил при 50 °С в этиленкарбонате.

16. Рассчитать  $\delta_n$  и  $\delta_p$  для поливинилиденхлорида и диэтилового эфира. Растворяется ли поливинилиденхлорид при 25 °С в диэтиловом эфире?

17. Показать расчетом  $\delta_n$  и  $\delta_p$ , растворяется ли полиэтилентерефталат в тетрахлорэтаноле при 25 °С.

18. Растворяется ли поливинилацетат в воде при 25 °С?

19. Показать расчетом, растворяется ли полиметилметакрилат в анилине при 25 °С.

20. Показать расчетом  $\delta_n$  и  $\delta_p$ , растворяется ли полистирол в муравьиной кислоте и тетрагидрофуране при 25 °С.

21. Показать расчетом, будет ли растворяться полиэтилентерефталат при 25 °С в смеси тетрахлорэтана и фенола (1:1 по массе).

22. Рассчитать параметр растворимости смеси ацетона и этилового спирта при соотношении 85:15 (по массе) и показать, будет ли растворяться в этой смеси полиметилакрилат.

23. Рассчитать параметр растворимости смеси метиленхлорида и метилового спирта при соотношении 90:10 (по массе) и показать, будет ли растворяться в ней триацетицеллюлоза.

24. Рассчитать, при каком соотношении метиленхлорида и циклогексанона растворится в этой смеси поливинилхлорид при 25 °С.

25. Рассчитать параметр растворимости для полиакролеина и показать расчетом, будет ли он растворяться в диоксане.

26. Показать расчетом, растворяется ли полистирол в бензоле, хлорбензоле и ацетоне.

27. Рассчитать по методу Аскадского параметры растворимости поликапроамида и муравьиной кислоты. Растворяется ли поликапроамид в муравьиной кислоте?

28. Рассчитать методами Гильдебранда и Аскадского и сравнить параметры растворимости полибутадиена, поливинилбромида, полипропиленоксида; сделать вывод о сопоставимости этих методов.

29. Рассчитать методами Гильдебранда и Аскадского параметры растворимости этилбензола, трибромметана, этиленгликоля. Сравнить их и сделать вывод о сопоставимости этих методов расчета.

30. Найти соотношение диэтилового эфира и этилового спирта, при котором будет растворяться в этой смеси полиметилметакрилат.

31. Как будет изменяться параметр растворимости в ряду полимеров “полиэтилен, полипропилен, полиакрилонитрил, полиэксафторпропилен”?

32. Рассчитать параметр растворимости поли-*n*-цианбензилакрилата и показать расчетом, будет ли растворяться этот полимер в диметилсульфоксиде, этиленкарбонате, формамиде.

33. Рассчитать параметр растворимости поли-2,4-дицианстирола и показать расчетом, растворяется ли этот полимер в бензоле, тетрагидрофуране и  $\alpha$ -пиперидине.

34. От каких факторов зависит предельная растворимость полимеров?

35. Каким математическим условиям удовлетворяют параметр Флори  $\chi_1$  и второй вириальный коэффициент  $B$  для растворов полимеров в плохом растворителе?

36. Вычислить молекулярную массу и степень полимеризации сегмента поливинилхлорида при концентрации 0,02 г/100 см<sup>3</sup>. Осмотическое давление этого раствора при 20 °С составляло  $\pi_0 = 0,3 \cdot 10^{-2}$  атм.

37. Виток  $\alpha$ -спирали фибриллярного белка (3,6 аминокислотных остатков) измерен параллельно ее оси. Его длина равна 0,5 нм. Сколько аминокислотных остатков нужно добавить в секунду к каждой  $\alpha$ -спирали волокна кератина, если человеческий волос вырастает в год на 15,24 см?

38. Полиметиленовая цепь  $\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{H}$  имеет молекулярную массу 100000. Рассчитать:

а) среднеквадратичное расстояние между концами макромолекулы, предположив, что полимерная цепь свободно сочленена;

б) корень квадратный из среднеквадратичного расстояния, предположив, что валентный угол равен  $109^{\circ}28'$ .

39. Найдено, что корень квадратный из среднеквадратичного расстояния от одного конца макромолекулы полиэтилена до другого равен 7,5 нм. Вычислить молекулярную массу полимера, предположив, что у данного гомополимера цепь свободно сочленена. Длина связи С-С равна 0,154 нм.

40. Как изменится второй вириальный коэффициент осмотического давления в растворе полиэтилентерефталата в гексафторизопропаноле при  $25^{\circ}\text{C}$  при введении в него метанола?

41. При определении  $\bar{M}_n$  вторичного ацетата целлюлозы осмометрическим методом с использованием гидратцеллюлозной мембраны было установлено, что значения  $\bar{M}_n$ , полученные при измерении осмотического давления ацетоновых растворов, оказались более высокими, чем в случае уксуснокислых растворов. Минимальные значения  $\bar{M}_n$  получены при исследовании диметилформамидных растворов. Объяснить вероятные причины этого явления.

42. Высота поднятия жидкости в капилляре осмометра при изотермических измерениях осмотического давления растворов поливинилхлорида одинаковой концентрации в тетрагидрофуране выше, чем в диметилформамиде. Объяснить вероятные причины этого явления.

43. Каковы вероятные причины зависимости значений второго вириального коэффициента  $B$  и параметра  $\chi_1$  от молекулярной массы полимера?

44. Каковы вероятные причины зависимости второго вириального коэффициента  $B$  и параметра  $\chi_1$  от температуры?

45. Каковы вероятные причины зависимости значений второго вириального коэффициента  $B$  и параметра  $\chi_1$  от химической природы растворителя?

46. Какие значения может принимать параметр  $\alpha$  в уравнении Марка - Хаувинка - Флори?

47. Зависимость характеристической вязкости раствора полимера от его молекулярной массы выражается формулой  $[\eta] = 7,4 \cdot 10^{-4} \bar{M}^{0,5}$ . Какова конформация макромолекулы данного полимера?

48. Для некоторых фибриллярных белков  $[\eta]$  раствора равна 0,03 дл/г и в пределах ошибки опыта не зависит от молекулярной массы белка. Какова конформация макромолекул этих белков?

49. Молекулярная масса некоторого полимера равна  $10^5$ . Если параметр  $K_n$  в уравнении Марка - Хаувинка - Флори равен

$0,5$ , а  $[\eta] = 0,8$ , то что можно сказать о конформации макромолекул этого полимера?

50. Для раствора поливинилацетата в ацетоне при  $30^{\circ}\text{C}$   $K_n = 0,86 \cdot 10^{-4}$  и  $\alpha = 0,74$ . Смесь метилизопропилкетона и гепта- $(72,7:27,3$  по объему) при  $30^{\circ}\text{C}$  является для поливинилацетата  $\theta$ -растворителем;  $K_{n, \theta} = 9,2 \cdot 10^{-4}$ . Вычислить коэффициент сжатия  $\zeta$  молекулярного клубка в ацетоне для полимера с  $\bar{M}_n = 132400$ .

51. При концентрациях полимера  $C_k < [\eta]^{-1}$  графики зависимости  $\eta_{уд}/C$  от  $C$  являются линейными и могут быть представлены уравнением  $\eta_{уд}/C = [\eta] + k'[\eta]^2 C$ . Показать, что начальный наклон графика зависимости  $\lg \eta_{отн}/C$  от  $C$  выражается уравнением  $(\ln \eta_{отн})/C = [\eta] + [\eta]^2(k' - 1/2)C$ .

52. Чем объяснить изменение значений  $K_n$  и  $\alpha$  в уравнении Марка - Хаувинка - Флори для растворов ацетатов целлюлозы в одном растворителе при изменении содержания в полимере связанной уксусной кислоты? Степень полимеризации полимеров одинакова.

53. Чем объяснить изменение значений  $K_n$  и  $\alpha$  в уравнении Марка - Хаувинка - Флори для полиакрилонитрила определенной молекулярной массы при использовании различных растворителей?

54. Чем объяснить изменение значений  $K_n$  и  $\alpha$  в уравнении Марка - Хаувинка - Флори для диметилформамидных растворов поливинилхлорида при изменении температуры?

55. Предложите возможные методы выбора  $\theta$ -растворителя для триацетата целлюлозы.

56. Почему характеристическая вязкость полимера в термодинамически хорошем растворителе больше, чем в плохом?

## ФИЗИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Выбор целесообразных технологических схем изготовления различных полимерных материалов (волокон, пленок и др.), а также наиболее эффективные условия их эксплуатации во многом определяются физическими состояниями, в которых может находиться данное высокомолекулярное соединение. В еще большей мере это относится к физико-химическим аспектам функционирования растительных и животных организмов, в которых перенос веществ и энергии осуществляется в результате направленных изменений физических состояний природных полимеров.

В отличие от низкомолекулярных соединений полимеры существуют только в конденсированных агрегатных состояниях: жидком и твердом. Однако фундаментальное свойство высокомолекулярных соединений – гибкость макромолекул – обуславливает возможность реализации различных способов взаимной упаковки полимерных цепей и, следовательно, разнообразие фазовых состояний.

Физические характеристики полимерных материалов, свойства растворов и расплавов полимеров определяются не только молекулярной массой и полидисперсностью данного высокомолекулярного соединения, но и химическим и пространственным (стерическим) строением полимерной цепи, ее гибкостью, а также способами ее ассоциации с соседними макромолекулами.

Комплекс структурно-механических характеристик полимерных материалов зависит от физических состояний полимеров.

Различают ряд структурных уровней высокомолекулярных соединений:

первичный, обусловленный химическим строением, стерическими особенностями и последовательностью чередования звеньев в макромолекуле;

вторичный, который определяется конформацией полимерной цепи;

третичный, характеризующийся различными вариантами ассоциаций макромолекул в рои, агрегаты;

четвертичный, который характеризуется возникновением фибриллярных, сферолитных, ламелярных и других морфологических образований в полимерном субстрате.

Первичный и вторичный уровни определяют гибкость макромолекул, а третичный и более высокие уровни – особенности надмолекулярной организации в полимерном материале и в конечном счете – его морфологию.

Известно, что каждая частица вещества в отсутствие внешних силовых полей находится под воздействием двух конкурирующих энергетических факторов: теплового движения и межмолекулярного взаимодействия. При нагревании вещества тепловое движение молекул и их ассоциатов становится интенсивнее, в результате чего возрастают среднестатистические расстояния между частицами. Так как все виды межмолекулярного взаимодействия (диполь-дипольное, индукционное, дисперсионное, водородная связь и т.п.) ослабевают обратно пропорционально шестой степени расстояния между взаимодействующими частицами, то очевидно, что при нагревании полимера происходит существенное уменьшение межмолекулярного взаимодействия и повышение подвижности макромолекул.

### 3.1. АГРЕГАТНЫЕ И ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ И ПЕРЕХОДЫ ПОЛИМЕРОВ

Физические состояния полимеров определяются как кинетической энергией частиц (агрегатными состояниями), так и их взаимным расположением в пространстве (фазовыми состояниями) [рис. 3.1].

Изменение интенсивности теплового движения частиц и энергии межмолекулярного взаимодействия при повышении или понижении температуры вызывает изменение агрегатного состояния вещества.

Известно, что вещества могут находиться в четырех агрегатных состояниях – твердом, жидком, газообразном и в виде плазмы, причем два последних состояния для полимеров не реализуются.

**Вопрос.** Почему полимеры не могут существовать в агрегатных состояниях газа и плазмы?

**Ответ.** Для перевода вещества в газообразное состояние необходимо каждой молекуле сообщить достаточно большую кинетическую энергию, обеспечивающую разрыв межмолекулярных связей и возможность свободного пробега частиц на расстояния, в несколько десятичных порядков превышающие диа-



Рис. 3.1. Схема физических состояний и переходов полимеров

метр частиц. Следовательно, для перевода полимера из жидкого в газообразное агрегатное состояние необходимо будет сообщить макромолекуле такую энергию, которая многократно превысит энергию химических связей. Естественно, что "испарению" макромолекулы будет предшествовать ее полная термическая деструкция. Тем более все сказанное относится и к вопросу о возможности перевода полимера в состояние плазмы.

Изменение взаимного расположения частиц при повышении или понижении температуры приводит к изменению фазового состояния вещества. Фазовые состояния: кристаллическое, жидкое (аморфное) и газообразное, в которых могут находиться вещества, — отличаются друг от друга лишь взаимным расположением частиц — атомов, молекул (их "порядком"). Порядком во взаимном расположении частиц называется максимальная вероятность нахождения центра тяжести данной частицы на расстояниях, равных или кратных диаметру частицы, от центра тяжести которой ведется отсчет.

Для газообразного фазового состояния характерно полное отсутствие упорядоченности во взаимном расположении частиц. Жидкое (аморфное) состояние определяется ближним порядком во взаимном расположении частиц и отсутствием дальнего порядка. Кристаллическое состояние вещества характеризуется как ближним, так и дальним порядком во взаимном расположении частиц. Как отмечалось ранее, особенностью полимерных молекул является анизотропия их формы. Поэтому в кристаллических высокомолекулярных соединениях понятие "дальний порядок" включает в себя как максимальную вероятность нахождения центра тяжести данной молекулы от той, от которой ведется отсчет ("координационный порядок"), так и преимуще-

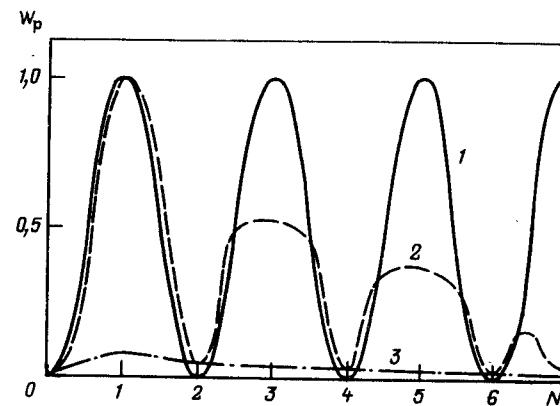


Рис. 3.2. Вероятность  $W_p$  взаимного расположения центров тяжести макромолекул в кристаллизующемся (1), аморфном (2) и газофазном (3) состояниях полимеров;  $N$  — расстояние до центра тяжести соседней частицы (число диаметров)

ственную ориентацию анизотропных частиц, какими являются макромолекулы ("ориентационный порядок").

Иными словами, если в аморфном полимере вероятность нахождения центров тяжести соседних макромолекул максимальна только на расстояниях, соизмеримых с размером этих частиц, то в кристаллических полимерах эти максимумы вероятности наблюдаются и на расстояниях, в целое число раз превышающих размеры частиц (рис. 3.2); кристаллическое состояние характеризуется "трансляционной пространственной симметрией".

Изменение взаимного расположения частиц в пространстве под влиянием температуры называется фазовым переходом. Такая перестройка структуры полимера обуславливает скачкообразное изменение термодинамических параметров: объема, внутренней энергии, энтальпии — и сопровождается поглощением или выделением тепла ("фазовые переходы первого рода").

Вместе с тем фазовые переходы, происходящие без поглощения или выделения тепла ("текучесть — сверхтекучесть", "проводник — сверхпроводник"), но при которых происходит скачкообразное изменение теплоемкости, изотермической сжимаемости, изобарного коэффициента теплового расширения, называются "фазовыми переходами второго рода". При этом изменяется симметрия во взаимном расположении частиц при непрерывном изменении объема, внутренней энергии и других термодинамических параметров.

Иными словами, фазовые переходы первого рода обуславливают скачкообразное изменение первой производной, а фазовые переходы второго рода – второй производной по химическому потенциалу.

### 3.2. АМОРФНОЕ СОСТОЯНИЕ

Все волокнообразующие полимеры могут находиться в аморфном состоянии. Аморфное состояние полимеров описывается исходя из допущения преобладающей роли вторичного и третичного уровней структурной организации вещества.

Удобным способом характеристики полимерных тел в аморфном состоянии является оценка их механических свойств при различных температурах.

Уравнения, устанавливающие связь между напряженностью внешних силовых полей, деформируемостью полимерного тела и скоростями деформации, называются реологическими уравнениями состояния систем. Эти уравнения с определенным приближением могут описывать реальные свойства полимерных материалов так же, как известные газовые законы описывают свойства реальных газов.

Если в результате воздействия внешних сил на полимерное тело в нем происходит накопление внутренней энергии, а рассеяния ее не происходит, тело называется упругим. В случае, когда работа внешних сил полностью рассеивается, тело характеризуется как вязкое. Наконец, если в полимерном теле происходит под воздействием внешних сил лишь частичное накопление энергии, а остальная часть ее рассеивается, такое тело называют вязкоупругим (или упруговязким).

После прекращения действия внешних сил упругая среда (упругое тело) под влиянием запасенной упругой энергии претерпевает обратимое изменение формы.

После снятия нагрузки вязкая среда остается в том же состоянии: отсутствуют источники энергии, способные вызывать дальнейшую обратимую (хотя бы частично) ее деформацию. Под влиянием нагревания или растворяющих (пластифицирующих) веществ один и тот же полимер может приобретать свойства, характерные для каждой реологической группы. Изменения формы и размеров полимерного материала, происходящие под влиянием внешних сил, называются деформацией.

Способность полимерных материалов к деформации под действием внешних силовых полей определяется особенностями их

первичной, вторичной и более высоких уровней структурной организации, а также температурой и средой, в которой эта деформация реализуется.

#### 2.1. Твердое (стеклообразное) состояние полимеров

Деформационная способность полимерных материалов, обусловленная полностью обратимым изменением валентных углов межатомных расстояний в полимерном субстрате под действием внешних сил, характерна для проявления упругих свойств. Температура, ниже которой полимерное тело может деформироваться под действием внешних сил как упругое, называется температурой хрупкости  $T_{xp}$ . Действие внешних силовых полей может быть представлено (рис. 3.3, а) как всестороннее сжатие, сдвиг и растяжение. Вместе с тем всякая конечная деформация полимерного материала проявляется, с одной стороны, как деформация объемного сжатия (или расширения), характеризующая изменение объема тела при сохранении его формы (дилатансия), а с другой, – как деформация сдвига, характеризующая изменение формы тела при изменении его объема (см. рис. 3.3, б). В связи с этим реологическое уравнение состояния должно описывать как эффекты, связанные с изменением объема деформируемого тела, так и влияние напряжений на изменение его формы. В общем случае деформация проявляется в двух видах: как обратимая и как необратимая. Энергия, затрачиваемая на необратимую деформацию, не регенерируется.

При одноосном растяжении упругого образца (блока, стержня, волокна) происходит его обратимое удлинение (см. рис. 3.3, г-1), описываемое законом Гука:

$$\sigma_0 = E \epsilon_x, \quad (3.1)$$

где  $\epsilon_x = \Delta l/l$ ;  $E = \text{tg} \phi$  – модуль упругости (модуль Юнга);  $\sigma_0$  – приложенное напряжение.

Однако при одноосном растяжении происходит обратимое уменьшение площади поперечного сечения образца, обуславливающее деформацию сжатия  $\epsilon_y$  (см. рис. 3.3, б-3):

$$\epsilon_y = -\mu \epsilon_x, \quad (3.2)$$

где  $\mu$  – коэффициент Пуассона.

При этом относительное изменение объема тела  $\Delta V/V_0$  при растяжении составит

$$\Delta V/V_0 = (1 - \mu) \epsilon_x. \quad (3.3)$$

Для полимерных тел выше  $T_c$  значения  $\mu \approx 0,5$ .



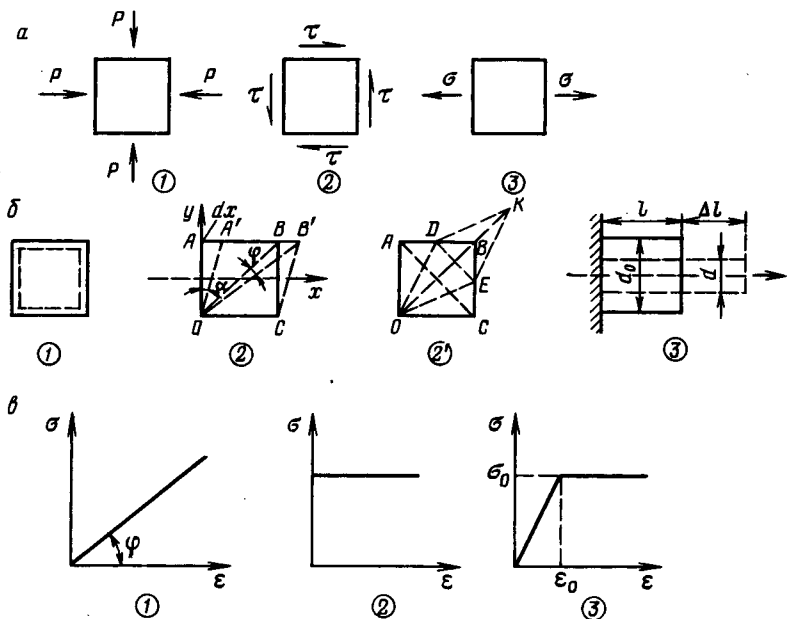


Рис. 3.3. Схемы основных видов действия внешних силовых полей на полимерные тела:

*a* – действие внешних сил (напряжений) [1 – всестороннее сжатие; 2 – сдвиг; 3 – растяжение (удлинение)]; *b* – виды деформации [1 – всестороннее сжатие; 2 и 2' – сдвиг (простой и чистый соответственно); 3 – растяжение]; *в* – графическое изображение реологических уравнений состояния [1 – идеально упругое тело (закон Гука); 2 – идеальная жидкость (закон Ньютона); 3 – пластическое тело]

В процессе растяжения осуществляется также сдвиговая деформация (см. рис. 3.3, б-2, 2'), так как при этом реализуется плосконапряженное состояние. Напряжение сдвига  $\tau$  при обратимой деформации определяется как отношение силы к площади поверхности, к которой она приложена.

Деформация сдвига  $\epsilon_c$  – это мера деформации, определяемая как

$$\epsilon_c = \Delta x / \Delta y \text{ и } \tau = G \epsilon_c,$$

где  $G$  – модуль упругости при сдвиге (модуль сдвига).

Если учесть, что коэффициент Пуассона является мерой поперечного сжатия, сопровождающего продольное растяжение, то

$$E = 2G(1 + \mu).$$

При  $\mu = 0,5$  получаем  $E = 3G$ . Сдвиговая деформация может проявляться в виде “простого” и чистого” сдвига. Для полимерных систем эти характеристики отличаются тем, что простой

сдвиг может привести к конформационным перестройкам в полимерном субстрате. Сдвиговые деформации приводят к перестройке всей надмолекулярной организации полимера. Деформируемость полимерных тел при сдвиге характеризуется интегральной характеристикой, какой является модуль сдвига  $G$ . Так как  $E = 3G$ , то

$$\sigma = 2G(1 + \mu)\epsilon. \quad (3.4)$$

При простом сдвиге (см. рис. 3.3, б-2) деформация  $\Delta x$  приводит к смещению точки  $A$  в положение  $A'$ , причем угол  $\alpha$  мал. Это обуславливает одновременный поворот диагонали  $OB$  в положение  $OB'$ , причем  $\varphi = \alpha/2$ . Аналогично будет происходить сдвиговая деформация по оси  $y$ . Наложение сдвиговых деформаций по осям  $x$  и  $y$  приводит к вращению деформируемого объема.

При чистом сдвиге деформируемый объем как бы растягивается, а диагональ  $AC$  (см. рис. 3.3, б-2') перемещается параллельно самой себе, занимая положение  $DE$ . Это перемещение сопровождается удлинением диагонали  $OB$  на величину  $BK$ . Поэтому вращения элементов среды при чистом сдвиге не происходит. Вместе с тем анализ трехмерной картины напряженного состояния полимерного тела при одномерном сдвиге приводит к необходимости учета возникновения нормальных напряжений  $\sigma_{\perp}$ .

При большом увеличении  $\epsilon$  прямолинейная зависимость  $\sigma = f(\epsilon)$ , описываемая законом Гука, нарушается.

Типичная диаграмма нагрузка – удлинение ( $\sigma$ – $\epsilon$ ) полимерных материалов в твердом состоянии иллюстрируется рис. 3.4. Участок  $OA$  характерен для идеально упругих тел. На участке  $BC$  реализуется “площадка пластичности”, после чего вновь на участке  $CD$  значения  $\epsilon_i$  растут с увеличением  $\sigma_i$  вплоть до разрыва образца ( $\sigma_p$ ). При повышении температуры модуль упругости уменьшается, а участок  $BC$  удлиняется. Величина  $\sigma_p$  также снижается. Рост скорости деформации приводит к повышению  $\sigma_p$ , но снижению  $\epsilon_p$ .

В зависимости от величины площадки пластичности – податливости  $\Pi$  – судят о способности полимерного материала к пластической деформации, т.е. о его способности необратимо изменять свою форму под действием приложенного напряжения. Количественно  $\Pi$  может быть определена по диаграмме  $\sigma$ – $\epsilon$ , если сопоставить значения тангенсов угла наклона касательных в точке  $B$  и точке  $C$ , т.е.

$$\Pi = E_B^{-1} - E_C^{-1}. \quad (3.5)$$



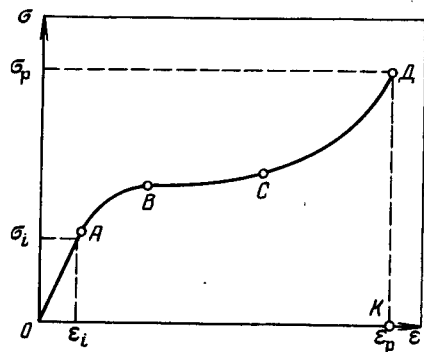


Рис. 3.4. Диаграмма нагрузка - удлинение ( $\sigma - \epsilon$ ) для твердого линейного полимера в аморфном состоянии

Площадь, ограниченная  $ODK$ , характеризует "работоспособность" полимерного материала и составляет

$$A_{\Pi} = \epsilon_p \sigma d\epsilon. \quad (3.6)$$

Для волокон и пленок величину  $A_{\Pi}$  можно при постоянных скорости деформации и температуре в первом приближении оценить как

$$A_{\Pi} \approx (1/2)\sigma_p \epsilon_p. \quad (3.7)$$

**Задача.** Сопоставьте работоспособность  $A_{\Pi}$  вязкой текстильной нити, характеризующейся  $\sigma_p = 15,2$  МПа и  $\epsilon_p = 22\%$ , и вязкой технической нити, имеющей  $\sigma_p = 32,1$  МПа и  $\epsilon_p = 14\%$ .

**Решение.** Для вязкой текстильной нити  $A_{\Pi} = 117,2$ , а для вязкой технической нити  $A_{\Pi} = 224,6$ . Очевидно, что работоспособность вязкой технической нити существенно выше, нежели текстильной нити.

Важной характеристикой полимерных тел является временная зависимость их физических свойств.

Переход любой системы из неустойчивого в устойчивое состояние называется релаксацией. Длительность этого процесса определяется как время релаксации  $\tau_r$ . Поэтому можно говорить о релаксации деформации (усадке) или напряжения. В простейшем случае кинетика процесса релаксации описывается уравнением

$$A_x = A_{x,0} \exp(t/\tau). \quad (3.8)$$

Физические свойства полимерных материалов определяются соотношением длительности воздействия  $t$  на систему внешнего

силового поля и времени релаксации  $\tau_r$ :

$$\frac{\tau_r}{t} = De, \quad (3.9)$$

где  $De$  - критерий Деборы.

Значение  $De$  определяет изменение физических свойств полимерных систем. Большие значения  $De$  характерны для твердых тел, а малые - для жидкостей.

Величина  $\tau_r$  существенно зависит от температуры. Эта зависимость описывается формулой Александрова - Гуревича

$$\tau_r = \tau_{r,0} \exp\left(\frac{\Delta U - \alpha_p \sigma}{RT}\right), \quad (3.10)$$

где  $\Delta U$  - изменение внутренней энергии полимерного тела;  $\alpha_p$  - коэффициент, зависящий от структуры полимера;  $\sigma$  - напряжение, приложенное к полимерному телу.

Повышение температуры, приводя к интенсификации сегментального движения макромолекул, обуславливает снижение  $\sigma_p$ . К такому же эффекту приводит увеличение напряженности силового поля, приложенного к полимерному телу.

**Вопрос.** Для чего хлопчатобумажную ткань перед глажением увлажняют?

**Ответ.** Полимерный субстрат хлопчатобумажной ткани - целлюлоза - относится к полужесткоцепным полимерам. Подвижность макромолекул этого полимера ограничена также интенсивными межмолекулярными водородными связями. Поэтому разгладить смятую хлопчатобумажную ткань можно двумя способами: или поместив ее между двумя плоскими плитами и приложив к ним сжимающее усилие, или после увлажнения разгладить ткань горячим утюгом, т.е. приложив небольшое усилие, но при повышенной температуре. Пары воды пластифицируют полимер, ослабляя межмолекулярные контакты, способствуя тем самым увеличению подвижности макромолекул; это приводит к снижению времени релаксации. Глажение сухой хлопчатобумажной ткани на холоду требует очень длительного времени, так как  $\tau_r$  при этом велико. Для сокращения времени глажения ткань увлажняют и нагревают, что обуславливает снижение  $\tau_r$ .

За изменением свойств полимерного материала при нагревании или охлаждении можно наблюдать по изменению как  $\sigma_i$ , так и  $\epsilon_i$ . Зависимость  $\epsilon = f(T)$  при  $\sigma = \text{const}$  получила название термомеханической кривой, а  $\sigma = f(T)$  при  $\epsilon = \text{const}$  - кривой изометрического нагрева.

Увеличение длины макромолекул (молекулярной массы) полимера существенно изменяет характер термомеханических кривых. На рис. 3.5 приведены термомеханические кривые для низкомолекулярного и высокомолекулярного веществ. Например, парафин (фракция  $C_{10}-C_{14}$ ) при нагревании размягчается и переходит в вязкотекучее состояние. Переход из твердого состояния в жидкое происходит постепенно в некоторой температур-

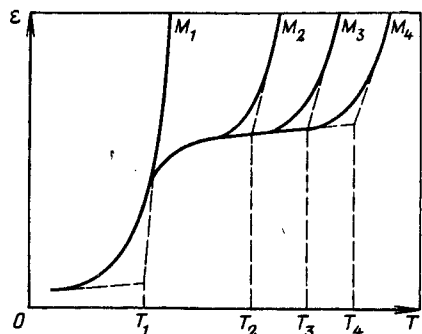


Рис. 3.5. Термомеханические кривые фракций полимера с разной молекулярной массой:

$$M_1 < M_2 < M_3 < M_4 (\sigma = \text{const})$$

ной области  $T_1$ . При этом изменяется вязкость парафина от  $10^{10}$ – $10^{13}$  до  $1,0$ – $10$  Па·с, но никаких изменений во взаимной упорядоченности частиц, т.е. никаких фазовых превращений, не происходит. Температура перехода в твердое агрегатное состояние (температура стеклования  $T_c$ ) и температура перехода в вязкотекучее состояние  $T_T$  практически совпадают, т.е. для низкомолекулярных веществ  $T_1 = T_c = T_T$ .

Уже для парафина  $C_{40}$ – $C_{50}$  значение  $T_2 = T_T$  несколько больше, чем  $T_c$ . При дальнейшем увеличении молекулярной массы величина  $T_i = T_T$  возрастает, а  $T_c$  практически не изменяется.

Горизонтальная площадка на термомеханической кривой обусловлена способностью полимерных цепей к конформационным переходам и появляется лишь тогда, когда молекула приобретает гибкость. В промежутке между  $T_c$  и  $T_T$  полимерный материал способен к высокоэластическим деформациям подобно каучуку. Это – температурная область высокоэластичности.

Полимеры, способные преимущественно к высокоэластической деформации при комнатной температуре (различные карбоцепные каучуки, полиуретаны, полисилоксаны и пр.), называются эластомерами.

В области высокоэластичности степень полимеризации связана с гибкостью макромолекул следующим соотношением:

$$\lg \bar{P} = \lg \bar{P}_c + \frac{A(T_T - T_c)}{B + (T_T - T_c)}, \quad (3.11)$$

где  $\bar{P}_c$  – степень полимеризации сегмента;  $A$  и  $B$  – постоянные, характерные для данного полимергомологического ряда.

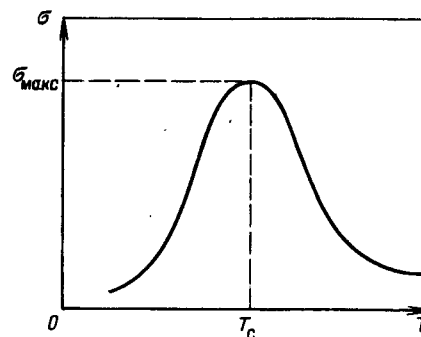


Рис. 3.6. Кривая изометрического нагрева ( $\epsilon = \text{const}$ )

**Вопрос.** Какую первичную структуру должен иметь полиамид, чтобы он обладал свойствами эластомера?

**Ответ.** Отличительным свойством эластомеров является высокая гибкость макромолекул. Гибкость полиамидной цепи может быть повышена увеличением числа атомов С между амидными группами и нечетным числом атомов С в алифатическом радикале элементарного звена. Поэтому таким полимером может быть, например, полипентаметиленсебацинамид (найлон-5,-10). Действительно, температура стеклования этого полиамида около 250 К, а нити из него способны к высоким (свыше 300%) обратимым деформациям при комнатной температуре.

При нагревании до  $T_T$  полимер переходит в вязкотекучее состояние.

Следовательно, аморфное состояние волокнообразующих полимеров может реализоваться как стеклообразное, высокоэластическое и вязкотекучее.

**Вопрос.** Температурные области стеклования полиакрилонитрила и поливинилового спирта близки и соответствуют  $110$ – $120$  °С. Объясните, почему при одинаковой степени полимеризации  $\bar{P} = 1000$  значения  $T_T$  для поливинилового спирта на  $30$ – $40$  град. выше, чем для полиакрилонитрила.

**Ответ.** Температура перехода в вязкотекучее состояние обусловлена интенсивностью внутри- и межмолекулярного взаимодействия в полимере. Макромолекулы поливинилового спирта агрегируются с образованием интенсивных (до  $40$  кДж/моль) водородных связей. Межмолекулярное взаимодействие в полиакрилонитриле определяется преимущественно диполь-дипольным взаимодействием между CN-группами, энергия которого значительно меньше (до  $20$ – $25$  кДж/моль). Поэтому для перевода первого полимера в вязкотекучее состояние требуется нагрев до более высокой температуры.

При изометрическом нагреве волокон напряжение, необходимое для достижения заданной деформации  $\epsilon$ , постепенно увеличивается (рис. 3.6). В области температуры стеклования это напряжение достигает максимального значения  $\sigma_T$ , а затем падает. Значения  $\sigma_T$  увеличиваются с ростом степени ориентации полимера и уменьшаются с понижением степени кристаллич-

ности полимерного субстрата. Величина  $\sigma_T$  может служить мерой неравновесности (напряженности) полимерного материала.

**Вопрос.** Объясните причину увеличения напряжения при изометрическом нагреве волокна с повышением температуры до  $T_c$  и последующий спад его в высокоэластическом состоянии.

**Ответ.** Повышение температуры образца приводит к интенсификации сегментального движения макромолекул. Поэтому полимерные цепи при нагревании полимера стремятся занять наиболее выгодное в энергетическом отношении положение. В условиях изометрического нагрева эта тенденция проявляется в росте напряжений до тех пор, пока волокно находится в стеклообразном состоянии. При подъеме температуры до  $T_c$  и выше увеличивается скорость релаксационных процессов, что приводит к возрастанию сегментальной подвижности полимерных цепей. Это в свою очередь приводит к значительному проявлению высокоэластичности, связанной с повышением подвижности макромолекул. При этом происходит спад напряжений, и вся система становится термодинамически более стабильной.

В общем случае относительная суммарная (общая) деформация  $\epsilon_{об}$  при заданном напряжении складывается из упругой —  $\epsilon_y$ , высокоэластической —  $\epsilon_{вэ}$  и пластической (необратимой) —  $\epsilon_{п}$  составляющих:

$$\epsilon_{об} = \epsilon_y + \epsilon_{вэ} + \epsilon_{п}. \quad (3.12)$$

Соотношение этих составляющих определяется величиной приложенного напряжения  $\sigma$ , скоростью деформации  $d\epsilon/dt$ , температурой, а также физико-химическими свойствами системы полимер — среда, в которой проводится деформирование полимерного тела.

Упругая (гуковская) деформация связана с деформированием валентных углов и изменением межатомных расстояний. После снятия нагрузки упругая деформация полностью восстанавливается за время, меньшее  $10^{-3}$  с.

Высокоэластическая деформация вызвана изменением конформаций макромолекул и связана с изменением сегментального теплового движения макромолекул в приложенном поле сил. При одноосном растяжении полимера макромолекулы стремятся распрямиться и ориентироваться вдоль направления действия сил. После снятия нагрузки под влиянием теплового движения постепенно восстанавливается первоначальная среднестатистическая конформация макромолекул. Время, необходимое для перехода системы в равновесное стабильное состояние (время релаксации), в зависимости от выбранных условий и жесткости макромолекул может составить от  $10^{-2}$  с до  $10^4$  лет.

Замедленное восстановление формы, обусловленное высокоэластической деформацией, так называемая “память формы”, имеет практическое значение при эксплуатации изделий из полимеров.

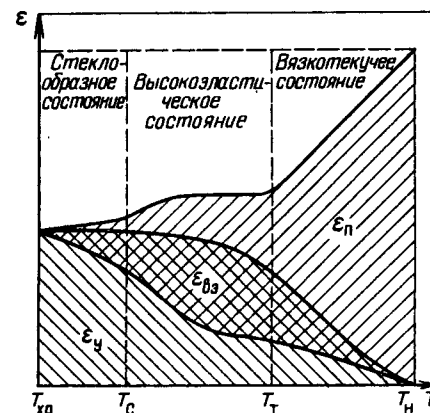


Рис. 3.7. Диаграмма зависимости долей упругой ( $\epsilon_y$ ), высокоэластической ( $\epsilon_{вэ}$ ) и пластической ( $\epsilon_{п}$ ) деформации от температуры ( $\sigma = \text{const}$ )

Пластическая деформация вызывается необратимым сдвигом макромолекул и других структурных элементов под действием приложенного напряжения.

При постоянном напряжении соотношение отдельных частей деформации определяется температурой, при которой происходит деформирование. Область стеклообразного состояния находится в диапазоне от  $T_{xp}$  до  $T_c$ , где  $T_{xp}$  — температура хрупкости, ниже которой гибкость макромолекул не проявляется (рис. 3.7).

Область высокоэластического состояния находится между  $T_c$  и  $T_T$ , а область вязкотекучего состояния — между  $T_T$  и  $T_H$ , где  $T_H$  — температура, выше которой полимер течет как ньютоновская жидкость. При  $T_{xp}$  проявляется только упругая деформация, а при  $T_H$  — только пластическая. Во всем остальном температурном диапазоне от  $T_{xp}$  до  $T_H$  происходит высокоэластическая деформация, обусловленная гибкостью макромолекул (см. рис. 3.7). В стеклообразном состоянии преобладает упругая деформация, однако имеют место также высокоэластическая и пластическая.

Высокоэластическая деформация полимера в стеклообразном состоянии получила название вынужденно-эластической (по Александрову).

**Вопрос.** Выбирая ткань для костюма, вы обычно проводите следующее экспериментальное испытание: зажав ткань в кулаке, с силой ее сжимаете, а затем наблюдаете за тем, как распрямляются образовавшиеся складки. Конечно же, вы предпочтете ту ткань, которая сминается в меньшей степени. Объясните, почему хлопчатобумажная ткань легко сминается, а ткань, полученная из смеси хлопка с полиэфирным волокном (например, типа “стирай — носи”), — труднее?

*Ответ.* Макромолекулы целлюлозы представляют собой сравнительно жесткие цепи, изменение конформаций которых в твердом состоянии весьма затруднено вследствие интенсивного внутри- и межмолекулярного взаимодействия. Вынужденная эластичность целлюлозы незначительна. Полиэтилентерефталат является более гибкоцепным полимером, чем целлюлоза, и вынужденная эластичность его весьма велика.

Несминаемость тканей обусловлена проявлением вынужденной эластичности. Чем больше доля высокоэластической деформации волокна в стеклообразном состоянии, тем меньше его сминаемость. Малая сминаемость тканей типа "стирай - носи" объясняется проявлением значительной высокоэластичности в волокне из полиэтилентерефталата при комнатной температуре.

В твердом полимере, как и в бесконечно разбавленном растворе в  $\theta$ -растворителе, полимерные цепи, характеризующиеся параметром гибкости Флори  $f_0 > 0,63$ , образуют статистические клубки. Объем, занимаемый таким клубком, заполнен полимерным веществом лишь на 1,5–3,0%. Некоторая часть этого занятого объема клубка заполняется сегментами соседних цепей. В результате полимерные цепи в массе полимера оказываются как бы перепутанными. Однако анизотропия сегментов приводит к возникновению определенной упорядоченности: молекулярное взаимодействие обуславливает возникновение ближнего порядка в их взаимном расположении. Поперечные размеры таких ассоциатов достигают 0,5 нм, а продольные – 10–15 нм.

Такие ассоциаты, пачки, домены являются важными элементами структуры полимера в аморфном состоянии.

Однако тепловое движение участков макромолекул, обуславливающее их гибкость, приводит к возникновению флуктуаций плотности вещества, продолжительность жизни которых в низкомолекулярных жидкостях составляет  $10^{-6}$ – $10^{-9}$  с, а в твердых полимерах в результате ограничения подвижности сегментов, как уже было сказано, от  $10^{-2}$  с до  $10^4$  лет.

Следует отметить, что одна полимерная цепь может проходить через несколько таких флуктуационных пачек. В результате структура полимера в аморфном состоянии может быть представлена изотропной флуктуационной сеткой, узлами которой являются домены, пачки макромолекул. Такая сетка весьма лабильна. Под влиянием внешних силовых полей, а также при изменении температуры ее физические свойства – прочность, деформируемость – будут изменяться, причем доля вынужденной эластичности при повышении температуры возрастает.

Температурная область, в которой полимерные цепи имеют возможность интенсивного сегментального движения, называется температурной областью стеклования (при охлаждении полимера) или расстекловывания (при нагревании полимера) и характеризуется температурой стеклования  $T_c$ . В этой температурной области  $\epsilon_{вв}$  становится основной составной частью об-

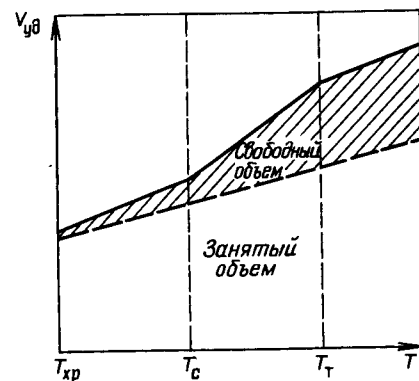


Рис. 3.8. Температурная зависимость удельного объема  $V_{уд}$  аморфных полимеров

щей деформируемости полимерного материала под действием заданного внешнего напряжения. При этом изменяется и взаимная упаковка сегментов полимерной цепи.

Если  $V_{уд}$  – общий удельный объем полимера, а  $V_f$  – "свободный объем", то доля свободного объема равна  $f = V_f/V_{уд}$ . С увеличением температуры значение  $f$  возрастает (рис. 3.8):

$$f = f_c + \alpha_T(T - T_c), \quad (3.13)$$

где  $\alpha_T$  – коэффициент термического расширения при температуре  $T$ ;  $f_c$  – доля свободного объема при  $T \leq T_c$ , равная  $0,025 \pm 0,003$  (правило Симхи – Бойера).

Таблица 3.1. Структурно-механические свойства некоторых волокнообразующих полимеров

Полимер	Сегмент Куна, нм	Модуль упругости, МПа	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Температура стеклования, °С
Полиэтилен высокой плотности	1,6	2,9	907	-58
Полипропилен изотактический	2,0	3,0	915	-10
Поликапроамид	2,6	3,5	1136	52
Полигексаметиленадипамид	2,1	4,0	1143	50
Фиброин	4,7	12,4	1332	174
Полиэтилентерефталат	3,3	4,4	1386	70
Целлюлоза	5,2	6,6	1519	220
Триацетат целлюлозы	4,8	4,8	1286	180
Поли- <i>n</i> -фенилентерефтамид	8,4	130	1420	350
Поливинилхлорид	19,6	4,1	1391	84
Хлорированный поливинилхлорид	30,6	4,3	1425	90
Полиакрилонитрил	31,7	5,2	1178	105
Поливиниловый спирт	34,8	5,3	1276	85

Если  $\alpha_c$  – коэффициент термического расширения при температуре стеклования, то для гибкоцепных полимеров

$$(\alpha_T - \alpha_c)/T_c \approx 0,113. \quad (3.14)$$

С уменьшением гибкости макромолекул значения  $T_c$  возрастают (табл. 3.1).

### 3.2.2. Высокоэластическое состояние полимеров

Полимеры, находясь в высокоэластическом состоянии, способны к большим (4–5-кратным) обратимым деформациям.

Высокоэластическое состояние специфично для полимеров: низкомолекулярные материалы таким свойством не обладают. Температурный интервал высокоэластического состояния на термомеханической кривой находится в пределах  $T_T - T_c$ . По мере увеличения температуры от  $T_c$  до  $T_T$  доля свободного объема возрастает в соответствии с уравнением (3.13).

Для полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии, сохраняется ближний порядок во взаимном расположении сегментов макромолекул, но подвижность их существенно выше, нежели в стеклообразном состоянии: время релаксации сокращается на 5–6 десятичных порядков. Модуль упругости полимерных тел, находящихся в высокоэластическом состоянии, снижается до 0,1–0,3 Мпа. Существенно изменяется и сжимаемость полимера. Если в стеклообразном состоянии она для различных волокнообразующих полимеров заключена в пределах  $(1 \div 5)10^{-12}$  Па<sup>-1</sup>, то в результате расстекловывания полимерного субстрата сжимаемость возрастает до  $(3 \div 6)10^{-10}$  Па<sup>-1</sup>.

Наиболее вероятному состоянию полимерного тела соответствует максимальная энтропия:

$$\Delta S = k \ln W(h). \quad (3.15)$$

Это состояние объясняется наиболее энергетически выгодной конформацией свободносочлененной цепи.

Обратимая деформация пространственной сетки полимерного субстрата, построенной из таких статистических клубков, приводит к изменению конфигурационной энтропии  $\Delta S_k$ . Вместе с тем деформируемость такой сетки характеризуется модулем высокоэластичности  $E_{вэ}$ :

$$E_{вэ} = 3\rho_n k T \bar{M}_c^{-1}, \quad (3.16)$$

где  $\rho_n$  – плотность полимера при температуре  $T$ ;  $k$  – константа Больцмана;  $\bar{M}_c$  – молекулярная масса сегмента.

Следовательно, определяя  $E_{вэ}$ , можно оценить размер сегмента полимерной цепи в высокоэластическом состоянии. Величина  $E_{вэ}$  возрастает при повышении  $T$ .

При анализе процессов деформирования полимеров в высокоэластическом состоянии подвижность кинетических элементов структуры (сегментов) принимается аналогичной подвижности частиц идеальных газов. Это допущение оказывается справедливым для деформаций не более 50%. Большие деформации, характерные для полимеров в высокоэластическом состоянии, реализуются за счет не только  $\epsilon_{вэ}$ , но и  $\epsilon_y$  и  $\epsilon_{II}$  (см. рис. 3.7). Эти деформации обуславливают изменение не только  $\Delta S_k$ , но и энтальпии полимера  $\Delta H$ .

При больших деформациях наблюдаются также уменьшение объема полимерных тел, уплотнение их структуры и выделение некоторого количества тепла, повышающего температуру образца на 1,5–2 град.

Температурная зависимость механических свойств аморфных полимеров выше  $T_c$  может быть описана так называемой функцией приведения  $a_T$ . Эта величина представляет собой отношение времени релаксации при некоторой температуре  $T$  ко времени релаксации при температуре  $T > T_1 \geq T_c$ , т.е.

$$a_T = \frac{\tau_T}{\tau_{T_1}} \approx \frac{\tau_T}{\tau_{T_c}}. \quad (3.17)$$

Величина  $a_T$  обусловлена температурной зависимостью гибкости макромолекул. Вместо времен релаксации  $\tau_T$  и  $\tau_{T_c}$  могут быть выбраны другие временные характеристики, зависящие от релаксационных свойств полимеров: вязкость, напряжение, деформация, коэффициент диффузии. Например,

$$a_T = \eta T_1 \rho_1 / (\eta T \rho), \quad (3.18)$$

где  $\eta$  и  $\rho$  – вязкость и плотность полимерной системы при температуре  $T$ , а  $\eta_1$  и  $\rho_1$  – при температуре приведения  $T_1 = T_c + (50 \pm 4)$ .

Сопоставляя (3.13), (3.17) и (3.18), получаем

$$\ln a_T = B(1/f - 1/f_c); \quad (3.19)$$

$$\lg a_T = - \frac{(B/2,303)f_c(T - T_c)}{f_c/\alpha_{T_c} + (T - T_c)}, \quad (3.20)$$

где  $\alpha_{T_c}$  – коэффициент теплового расширения при  $T_c$ .

Очевидно, в общем виде можно записать

$$\lg a_T = \frac{A(T - T_c)}{C + (T - T_c)}, \quad (3.21)$$

где  $A$  и  $C$  – постоянные, зависящие от доли свободного объема  $f_c$ .

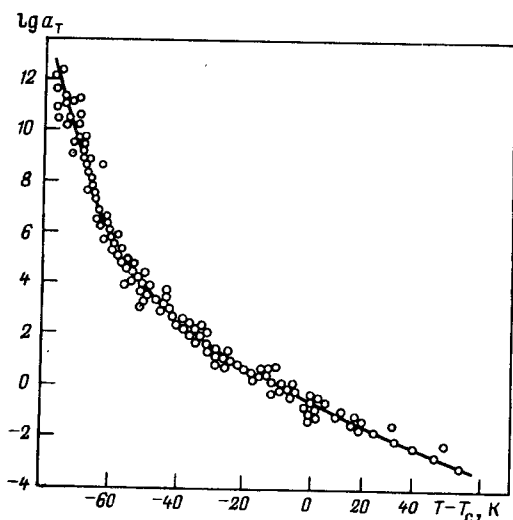


Рис. 3.9. Зависимость  $\lg a_T$  от  $(T - T_c)$  для различных полимеров

Соотношение (3.21) известно как формула Вильямса – Ланделла – Ферри (ВЛФ).

На рис. 3.9 представлена зависимость  $\lg a_T$  от  $T - T_c$  для различных систем, свидетельствующая об их универсальности. Константы, входящие в эту формулу, определяют температурные характеристики релаксационных свойств, в том числе и  $\eta_{эф}$ . Они универсальны по отношению ко многим волокнообразующим полимерам.

Если в качестве температуры приведения выбраны  $T_c$  или температура менее  $(T_c + 50)$ , то  $A = -17,44$ ;  $C = 51,6$ . Если же в качестве температуры приведения используется  $T_1 = (T_c + 50)$ , что целесообразно для многих эластомеров, то  $A = -8,86$ ;  $C = 101,6$ .

В высокоэластическом состоянии основную долю составляет  $\epsilon_{вз}$ , хотя вклад  $\epsilon_y$  и  $\epsilon_{II}$  также довольно существен. Повышение температуры уменьшает  $\epsilon_y$  и увеличивает  $\epsilon_{вз}$  и  $\epsilon_{II}$ .

Применение эластомеров определяется способностью их к высоким обратимым деформациям при комнатных температурах.

Однако в вязкотекучем состоянии основную долю деформации составляет  $\epsilon_{II}$ . В некоторой мере при этом сохраняется еще и  $\epsilon_y$ , но в несколько большей –  $\epsilon_{вз}$ .

Физико-механические свойства полимеров в вязкотекучем состоянии будут рассмотрены в гл. 4.

При температуре выше  $T_H^*$  доли  $\epsilon_y$  и  $\epsilon_{вз}$  становятся исчезающе малыми.

Область перехода полимера в вязкотекучее состояние, температура  $T_T$  определяется гибкостью макромолекул, их молекулярной массой. Вместе с тем эта температурная область реализуется при  $f \approx 0,333$ .

Зависимость  $\tau_p$  от температуры [см. уравнение (3.10)] обуславливает аналогичную зависимость и критерия Деборы (De). Поэтому при построении полной термомеханической кривой (см. рис. 3.7), включающей стеклообразное, высокоэластическое и вязкотекучее состояния, необходимо учитывать, что продолжительность действия силы  $t$  для достижения заданной  $\epsilon_{об}$  в различных температурных областях может изменяться на несколько десятичных порядков.

**Вопрос.** Почему натуральный, силиконовые и полиуретановые каучуки имеют низкие температуры стеклования, а целлюлозы, поли-*n*-фенилтеререфталамид – высокие?

**Ответ.** Полимерные цепи каучуков обладают высокой термодинамической гибкостью. Поэтому даже при небольшом повышении температуры происходит значительное увеличение сегментальной подвижности макромолекул, что соответствует переходу полимера в высокоэластическое состояние.

В основную цепь макромолекулы целлюлозы и поли-*n*-фенилтеререфталамида включены циклические структуры, резко ограничивающие гибкость цепей. Интенсивные межмолекулярные взаимодействия являются дополнительным фактором, повышающим жесткость этих цепей. Малая гибкость макромолекул этих полимеров обуславливает слабо выраженную высокоэластичность их и высокие температуры стеклования, превышающие температуру начала термодеструкции полимерного субстрата. Прямотость волокнообразующих полимеров объясняется их способностью к высокоэластическим деформациям в процессе вязкого течения.

### 3.3. КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ

Кристаллическое состояние вещества наступает тогда, когда реализуется как ближний, так и дальний порядок во взаимном расположении частиц. Звенья, сегменты макромолекул могут взаимодействовать как внутри-, так и межмолекулярно. Если интенсивность внутримолекулярного взаимодействия выше, чем межмолекулярного, то макромолекулы могут свернуться в более или менее плотную глобулу (случай, характерный для белков).

Если преобладает межмолекулярное взаимодействие, то макромолекулы стремятся ассоциироваться в пучки, пакки полимерных цепей. Известно, что определенный порядок во взаимном расположении соседних частиц, молекул реализуется на расстояниях, соизмеримых с размерами этих частиц. Ближний порядок возникает в результате флуктуаций молекул вещества. В случае глобулизирующихся полимеров ближний порядок опре-

деляется особенностями статистического распределения звеньев макромолекул.

Возникновение дальнего порядка во взаимном расположении макромолекул, т. е. способность к кристаллизации, определяется регулярностью строения полимерных цепей. Известно, что в макромолекуле элементарные звенья и заместители могут располагаться в определенной последовательности и быть определенным образом ориентированы в пространстве (изотактические, синдиотактические и другие типы полимеров, имеющих регулярную первичную структуру). Если же присоединение носит статистический характер (наряду с присоединением по типу "голова к хвосту" присоединение "голова к голове" или "хвост к хвосту"), а заместители не имеют преимущественной ориентации в пространстве, то такие полимеры имеют нерегулярное строение и относятся к группе атактических. Полимеры этого типа могут находиться только в аморфном состоянии.

Если при ассоциации регулярно построенных макромолекул в пачки создаются условия для правильной укладки не только полимерных цепей, но и боковых заместителей, то возникает трехмерный порядок во взаимном расположении частиц. Таким образом, необходимое и достаточное условие для кристаллизации полимера – правильная взаимная укладка как цепей макромолекул, так и боковых заместителей. Дальний порядок во взаимном расположении макромолекул обусловлен как определенным координационным порядком (т. е. правильным расположением их центров тяжести), так и ориентационным порядком (т. е. одинаковой ориентацией цепей в кристалле).

При плавлении кристаллических полимеров наблюдается последовательное изменение координационного и ориентационного порядков. Структура полимеров в твердом состоянии, характеризующаяся лишь дальним ориентационным порядком, относится к так называемой паракристаллической модификации. В пространственно упорядоченные области может входить не вся макромолекула целиком, а некоторая ее часть (рис. 3.10). Полимерная цепь последовательно проходит участки высокой упорядоченности (кристаллиты) и аморфные области. В отличие от низкомолекулярных веществ, где кристаллическая и аморфная фазы разделены четкой поверхностью раздела, в полимерах такая поверхность раздела отсутствует. Кристаллические области статистически распределены в аморфной массе. С увеличением гибкости регулярно построенных макромолекул облегчается кристаллизация полимера.

Для удобства характеристики свойств кристаллических полимеров заменяют статистическое распределение упорядоченных

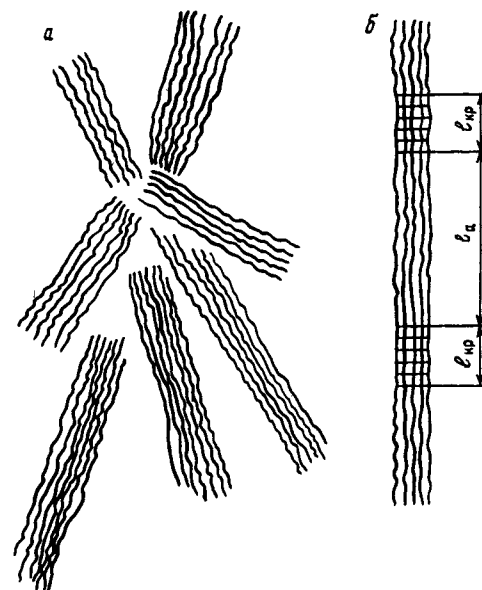


Рис. 3.10. Схематическое изображение кристаллизующегося полимера:  
а – реальный полимер; б – эквивалентная модель;  $l_a$  – среднестатистическая протяженность аморфной фазы;  $L_{кр}$  – среднестатистическая протяженность кристаллической фазы

областей в полимере (см. рис. 3.10, а) эквивалентной моделью (см. рис. 3.10, б), в которой кристаллические участки в строгой последовательности чередуются с аморфными. Доля кристаллической фазы в полимерном субстрате называется степенью кристалличности  $\alpha_{кр}$ . Значения степени кристалличности могут изменяться от 0 (в аморфных изотропных полимерах) до 1. На рис. 3.10, б упорядоченные (кристаллические) участки протяженностью  $L_{кр}$  и аморфные длиной  $l_a$  регулярно чередуются вдоль направления ориентации. Величину  $L_{кр} + l_a = L_{бп}$  обычно называют "большим периодом" упорядоченной структуры.

Для регулярных полимеров кристаллическое состояние является термодинамически равновесным. Поэтому повышение подвижности макромолекул (например, нагреванием) ускоряет кристаллизацию.

**Вопрос.** Серьезной потребительской проблемой является спускание петель на чулках из капрона, нейлона и т. п. Для предотвращения этого брака чулки после вязки натягивают на специальную форму и загружают в автоклав, где подвергают термофиксации обработкой острым паром при 140 – 145 °С в течение 45 – 50 мин.

Объясните, почему проведение процесса термофиксации капроновых и нейлоновых чулок при низкой температуре или же в течение более короткого



времени приводит к получению изделий с легко спускающейся петлей? Следует иметь в виду, что в среде инертного газа при 160 °С скорость кристаллизации поликапроамида максимальна.

*Ответ.* Термофиксация кристаллизующихся полимеров, способствуя увеличению подвижности макромолекул, приводит к снижению внутренних напряжений в изделии (волокне) и сопровождается увеличением кристалличности полимера. Термофиксация происходит тем полнее, чем ближе температура процесса к максимальной скорости кристаллизации волокнообразующего полимера и чем больше продолжительность процесса. В этих условиях достигается наиболее стабильная структура волокна.

При вязании трикотажных изделий волокно претерпевает деформацию сложного изгиба. Возникающие при этом в волокне перенапряжения вызывают нестабильность формы, в результате чего при механическом разрыве волокна наблюдается быстрое спускание петли.

После термофиксации трикотажных изделий (чулок) волокно, структура которого становится более стабильной, стремится сохранить приобретенную форму петли. Понижение температуры термофиксации или сокращение ее продолжительности не позволяет достигнуть достаточной стабильности формы петли.

При плавлении полимера сохраняется ближний порядок, а плотность вещества уменьшается на 3 – 5%.

Основным структурным элементом упорядоченной фазы является кристаллографическая ячейка. Термодинамическим условием кристаллизации является

$$-\Delta G_k = \Delta H_k - T\Delta S_k, \quad (3.22)$$

где  $\Delta H_k$  и  $\Delta S_k$  – изменение энтальпии и энтропии кристаллизации соответственно.

Поскольку кристаллизация сопровождается распрямлением, упорядочением участков макромолекул, она сопровождается и уменьшением  $\Delta S_k$ . При кристаллизации имеют место положительные тепловые эффекты, что соответствует условию  $\Delta H_k < 0$  (табл. 3.2).

Таблица 3.2. Энтальпия плавления кристаллической фазы некоторых волокнообразующих полимеров

Полимер	Температура плавления $T_{пл}$ , К	Энтальпия плавления $\Delta H_k$ , Дж/г
Полиэтилен	410	284,2*
Полипропилен	449	209,7
Поливинилфторид	470	143,8
Полиоксиметилен	453	226,6
Полиакрилонитрил	590	96,6
Поликапроамид	511	241,2
Полигексаметиленадипамид	533	300,0
Полиэтилентерефталат	554	157,4

\* При пересчете  $\Delta H_k$  в Дж/моль элементарным звеном следует считать повторяющийся элемент структуры полиэтилена  $-\text{CH}_2-$ .

Соотношение среднестатистических размеров кристаллических и аморфных областей в полимерном субстрате характеризуется степенью их кристалличности  $\alpha_{кр}$ , зависящей от первичного и вторичного уровней макромолекул волокнообразующего полимера, условий получения образца и некоторых других факторов. Степень кристалличности  $\alpha_{кр}$  можно определять различными методами, основанными на сопоставлении свойств кристаллических и аморфных структур: по данным рентгеновской дифракции, ИК-спектроскопии, по величине плотности образца и др.

**Кинетика кристаллизации.** Кристаллизация полимеров (возникновение координационного и ориентационного дальнего порядка) включает две стадии: образование зародышей кристаллизации (зарождение новой фазы внутри исходной) и собственно рост кристаллической фазы. Кинетика изотермической кристаллизации полимеров приблизительно описывается уравнением Колмогорова – Авраами, выведенным для низкомолекулярных веществ с учетом двухстадийности процесса кристаллизации:

$$v = 1 - \exp(-k_k t^n), \quad (3.23)$$

где  $v$  – объемная доля кристаллической фазы, образовавшейся к моменту времени  $t$ ;  $k_k$  – эффективная константа скорости кристаллизации;  $n$  – параметр, зависящий от формы растущих кристаллических частиц и способа их зарождения (табл. 3.3).

Применительно к кристаллизации расплавов полимеров под величиной  $v$  в уравнении Колмогорова – Авраами следует понимать объемную долю кристаллической фазы и не отождествлять эту величину со степенью кристалличности  $\alpha_{кр}$ , которая всегда меньше 1. Для описания кинетики увеличения степени кристалличности полимера целесообразно пользоваться уравнением в форме

$$v_t = v_\infty [1 - \exp(-k_k t^n)], \quad (3.24)$$

где  $v_t$  – текущая и  $v_\infty$  – предельно достижимая при данной температуре объемные доли кристаллической фазы соответственно.

Значение  $v_t$  можно оценить из величин удельного объема полимера на разных стадиях кристаллизации:

$$v_t = (V_\infty - V_t)/(V_\infty - V_0), \quad (3.25)$$

где  $V_0$ ,  $V_t$  и  $V_\infty$  – удельные объемы полимера, см<sup>3</sup>/г: начальный, текущий (через время  $t$ ) и конечный соответственно.

Оценка глубины кристаллизационных процессов по изменению объема системы лежит в основе dilatометрического способа изучения кинетики кристаллизации. Этот метод основан на изучении температурной зависимости объема  $\Delta V_{п}$  полимерного



Таблица 3.3. Значения параметра  $n$  для различных механизмов зародышеобразования

Характер роста структур	Механизм зародышеобразования	
	гомогенный	гетерогенный
Трехмерный (сферолиты)	$n = 4$	$3 < n < 4$
Двухмерный (диски)	$n = 3$	$2 < n < 3$
Одномерный (стержни)	$n = 2$	$1 < n < 2$

материала. Для этого навеска исследуемого полимера помещается под слой ртути. Регистрация  $\Delta V_{II}$  (с учетом коэффициента термического расширения ртути) осуществляется путем регистрации уровня ртути  $h_t$  в капилляре дилатометра.

Изменение объема полимера в любой момент времени может быть найдено из соотношения

$$\alpha_{кр} = (h_t - h_{\infty}) / (h_0 - h_{\infty}), \quad (3.26)$$

где  $h_0, h_t, h_{\infty}$  – изменения значения уровня мениска ртути в дилатометре через определенные промежутки времени;  $\alpha_{кр} = 1 - v_t$ .

**Задача.** По данным кинетики процесса кристаллизации определить константу скорости кристаллизации полиэтилена  $k_k$ , если при температуре расплава 125 °С получены следующие результаты дилатометрических измерений:

$t$ , мин.....	0	5	10	15	20	25	30	35	40
$h$ , мм.....	40	39,5	36,5	25	19	13	12	10	10

**Решение.** По полученным в эксперименте данным строим график зависимости  $h$  от  $t$ . Для расчетов значений  $k_k$  и  $n$  необходимо обработать полученные данные с помощью уравнения

$$\alpha_{кр} = (h_t - h_{\infty}) / (h_0 - h_{\infty}) = \exp(-k_k t^n).$$

Логарифмируя это уравнение, получаем

$$\ln(h_t - h_{\infty}) / (h_0 - h_{\infty}) = -k_k t^n.$$

Повторное логарифмирование дает

$$\lg \left( -\ln \frac{h_t - h_{\infty}}{h_0 - h_{\infty}} \right) = \lg k_k + n \lg t.$$

Для решения этого уравнения необходимо построить зависимость

$$\lg \left( -\ln \frac{h_t - h_{\infty}}{h_0 - h_{\infty}} \right) = f(\lg t).$$

Для этого составим таблицу. В соответствии с условиями задачи  $h_0 = 40$ ;  $h_{\infty} = 10$ ;  $h_0 - h_{\infty} = 30$ .

Результаты расчетов сведены в таблицу и в графической форме представлены на рис. 3.11:

$t$ , мин	$\lg t$	$h_t$	$h_t - h_{\infty}$	$\frac{h_t - h_{\infty}}{h_0 - h_{\infty}}$	$\ln \frac{h_t - h_{\infty}}{h_0 - h_{\infty}}$	$\lg \left( -\ln \frac{h_t - h_{\infty}}{h_0 - h_{\infty}} \right)$
0		40	30	1		
5	0,67	39,5	29,5	0,983	$-1,68 \cdot 10^{-2}$	-1,774
10	1,00	36,5	26,5	0,883	$-1,24 \cdot 10^{-1}$	-0,906
15	1,17	25,0	15,0	0,500	$-6,93 \cdot 10^{-1}$	-0,159
20	1,30	19,0	9,0	0,300	-1,204	$8,06 \cdot 10^{-2}$
25	1,40	13,0	3,0	0,100	-2,302	$3,62 \cdot 10^{-1}$
30	1,48	12,0	2,0	0,066	-2,702	$4,32 \cdot 10^{-1}$
35	1,54	10,0	0	-	-	-
40	1,60	10,0	0	-	-	-

Согласно графику,  $\lg k_k$  – отрезок на оси ординат при  $t = 0$ . Очевидно, что  $\lg k_k = -2,44$  и  $k_k = 3,6 \cdot 10^{-3}$ ;

$$n = \lg \varphi_1 = 0,94 / 0,30 = 3,1.$$

В соответствии с данными табл. 3.3 при  $n = 3$  можно полагать, что механизм зародышеобразования гомогенный, а рост кристаллических структур имеет преимущественно двухмерный характер. Обычно кинетика кристаллизации полимера может быть описана как брутто-процесс, так как разделить стадию зародышеобразования и собственно рост кристаллической фазы невозможно.

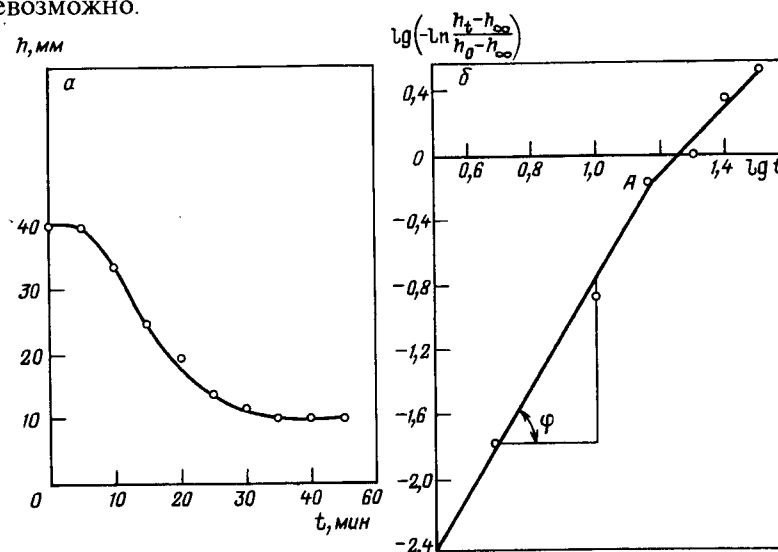


Рис. 3.11. Кинетика кристаллизации полиэтилена:  
а – прямые измерения; б – анаморфоза кинетической кривой. Пояснения в тексте

**Задача.** Рассчитать эффективную константу кристаллизации для полигексаметилендиамида молекулярной массой 11600 при температуре 125 °С, если зародышеобразование идет по гомогенному механизму, а время половинного превращения равно 35 мин.

*Решение.*

$$v = 1/2 = \exp(-k_k t_{1/2}^n);$$

$$\ln(1/2) = -k_k t_{1/2}^n; k_k = \frac{\ln(1/2)}{t_{1/2}^n}; n = 3.$$

$$\text{Поэтому } k_k = \frac{\ln(1/2)}{35^3} = \frac{\ln(1/2)}{42875} = 1,61 \cdot 10^{-5}.$$

Степень кристалличности и плотность полимерного субстрата связаны с плотностью кристаллических и аморфных участков структуры следующей зависимостью:

$$1/\rho = \alpha_{кр}/\rho_{кр} + (1 - \alpha_{кр})/\rho_a, \quad (3.27)$$

где  $\rho$ ,  $\rho_{кр}$ ,  $\rho_a$  – плотности исследуемого образца, кристаллической и аморфной фаз соответственно;

$$\alpha_{кр} = \frac{\rho_{кр}(\rho - \rho_a)}{\rho(\rho_{кр} - \rho_a)}. \quad (3.28)$$

Плотность кристаллической фазы  $\rho_{кр}$  (г/см<sup>3</sup>) аналитически определяют по формуле, в которую входят известные величины параметров элементарной ячейки пространственной решетки и химического строения макромолекулы полимера:

$$\rho_{кр} = nM_0/(N_A V), \quad (3.29)$$

где  $n$  – число элементарных звеньев, приходящихся на одну элементарную кристаллографическую ячейку;  $M_0$  – молекулярная масса элементарного звена;  $N_A$  – число Авогадро;  $V$  – объем элементарной ячейки.

**Задача.** Рассчитать степень кристалличности  $\alpha_{кр}$  полимерного субстрата волокна на основе полиоксиметилена, если плотность его при 298 К равна 1430 кг/м<sup>3</sup>.

*Решение.* В соответствии с Приложением 2 плотность кристаллической фазы полиоксиметилена равна 1500 кг/м<sup>3</sup>, а аморфной фазы – 1250 кг/м<sup>3</sup>. Следовательно, степень кристалличности

$$\alpha_{кр} = \frac{1510(1430 - 1250)}{1430(1510 - 1250)} 100 = 73,1\%.$$

### 3.4. ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ

Форма макромолекул как в растворе, так и в расплаве, а также в твердом веществе характеризуется определенной анизотропией. В связи с этим самоупорядочение полимерных цепей обусловлено возможностями реализации координационного и ориентационного дальнего порядка.

При нарушении координационного дальнего порядка образуется состояние, промежуточное между кристаллическим и аморфным, – мезофазное самоупорядочение [от “мезо” (греч.) – промежуточное]. Для жидкого агрегатного состояния оно проявляется как образование анизотропных жидкостей. Фазовое состояние таких жидкостей определяется термином “жидкий кристалл”.

Вещества, потенциально способные находиться в жидкокристаллическом состоянии, называются мезогенными. Если форма макромолекул анизотропна, то переход от кристалла в изотропную жидкость может происходить через ряд мезофаз. Если переход происходит под влиянием тепла, то он определяется как термотропный мезоморфизм; если он осуществляется под действием растворителей, то процесс описывается как лиотропный. Термотропное жидкокристаллическое состояние реализуется при нагревании мезогенных веществ выше  $T_{пл}$  или при переохлаждении расплава.

#### 3.4.1. Термотропные структуры

Различают следующие структуры термотропных жидких кристаллов.

**Нематические.** В таких структурах сохраняется ориентационный дальний порядок (молекулы ориентированы вдоль больших осей, обладая способностью вращаться вокруг них). Эти структуры в поляризованном свете характеризуются появлением дисинклинации – тонкой нитеобразной границы, разделяющей ярко окрашенные области различных ориентированных молекул. Отсюда наименование структуры – нитевидная [от “нема” (греч.) – нить]. Нематические структуры ахиральны, т. е. не обладают оптической активностью (рис. 3.12).

**Холестерические.** Эти структуры аналогичны нематическим, но образованы оптически активными жесткоцепными полимерами и обладают вследствие этого способностью к интенсивному оптическому вращению (хиральны) [рис. 3.13]. Холестерические, так же как и нематические, структуры характеризуются высокой степенью дальнего ориентационного порядка. Такие структуры имеют ось симметрии, расположенную нор-

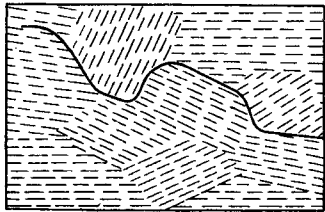


Рис. 3.12. Схема нематической структуры

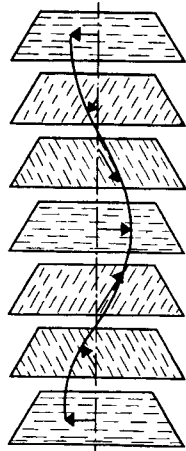


Рис. 3.13. Схема холестерического жидкого кристалла и модель его спиральной структуры

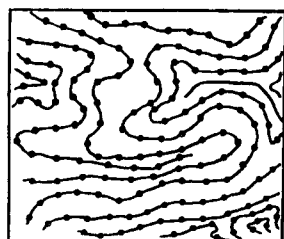
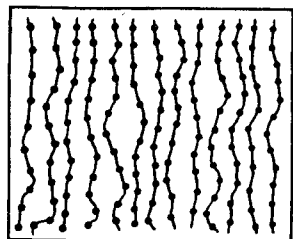
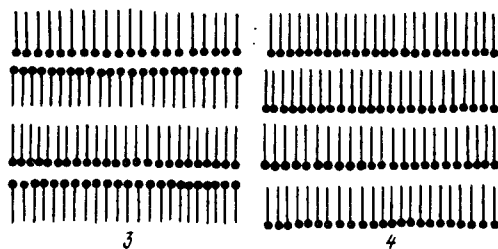
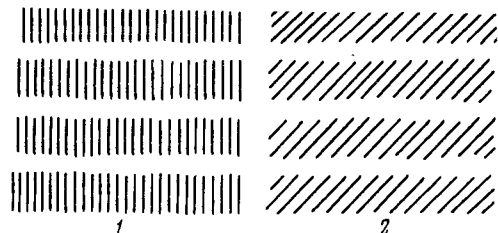


Рис. 3.14. Схемы образования различных модификаций смектических структур: а - слоистые структуры (1 - смектическая, 2 - сплошная смектическая, 3 - смектическая с двойными слоями, 4 - смектическая с полярными группами); б - смектические структуры в полимерном материале (1 - одноосно-ориентированная структура, 2 - изотропная структура)

мально к направлению предельной ориентации молекул (см. рис. 3.13).

Смектические [от "смега" (греч.) - мыло]. Эти жидкокристаллические структуры характеризуются сложным строением. Каждый слой образован взаимно ориентированными стержнеобразными сегментами, причем все частицы имеют одинаковую ориентацию (см. рис. 3.14). Перескок молекулы в таких структурах из слоя в слой исключен.

В зависимости от взаимного расположения частиц внутри слоя могут быть разные варианты смектических структур. Внутри каждого слоя существует только ближний порядок во взаимном расположении частиц (рис. 3.14, а). Смектическая структура полимеров характеризуется четко выраженным дальним ориентационным порядком в направлении нормали слоя (см. рис. 3.14, б).

### 3.4.2. Лиотропные структуры

Образование анизотропных жидкостей возможно при выполнении условия, получаемого из комбинации уравнений (2.26) и (2.31):

$$\Delta G = n_2 RT \{ \ln(b/a) + \ln[z/(2e)] + (b/a - 2) \ln[(1 - f_0)/e]^{-1} \}, \quad (3.30)$$

где  $e$  - основание натурального логарифма.

Если  $b/a$  велико,  $\Delta G_{см}$  [см. уравнение (2.26)] становится положительным. Это связано с затруднениями, обусловленными заполнением объема раствора полимерными цепями, построенными из достаточно больших палочкообразных сегментов. Ранее было показано, что при увеличении концентрации таких жесткоцепных полимеров вероятность образования изотропного раствора уменьшается. Когда раствор изотропный, то  $f > (1 - e^{-1})$ , а когда он анизотропный, то  $f < (1 - e^{-1})$ . При  $b/a \rightarrow \min$  значение  $f_0$  стремится к  $f_{кр} = 0,63$ . При  $f < 0,63$  термодинамически более вероятным будет анизотропное состояние с параллельно расположенными цепями, т. е. с сохранением ориентационного порядка. Значение  $f_0$  возрастает с температурой, и при определенной температуре происходит скачкообразный переход из упорядоченного состояния в неупорядоченное (изотропное). Это наблюдается при  $f_0 = 0,63$ . Переход из упорядоченного состояния в изотропное возможен при одновременной дезориентации структурных элементов и является фазовым переходом первого рода.

Формирование анизотропных структур в растворах полимеров в значительной степени обусловлено межмолекулярным

взаимодействием. При достижении определенной концентрации таких жесткоцепных полимеров ( $C_{кр}$ ) раствор приобретает анизотропные свойства. Приблизительная оценка  $C_{кр}$  возможна по формуле Флори

$$C_{кр} \approx \frac{8}{b/a} \left(1 - \frac{2}{b/a}\right). \quad (3.31)$$

Фазовая диаграмма для полимеров различной жесткости приведена на рис. 3.15.

В растворах гибкоцепных полимеров самопроизвольной ориентации не происходит. Появление анизотропии наблюдается лишь в растворах жесткоцепных полимеров.

Критическое условие перехода в анизотропное состояние выражается через фактор гибкости и длину сегмента  $L_k$ :

$$[\overline{h_0^2}]/L_{п} = L_k(2 - f_0)/f_0, \quad (3.32)$$

где  $L_{п}$  – полная длина растянутой макромолекулы.

$$\text{Для } f_0 = 0,63 \quad [\overline{h_0^2}]/L_{п} = 2,16L_k.$$

Конформационные эффекты при фазовом переходе объясняются с помощью модели “квазирешетки” следующим образом.

Гибкоцепные макромолекулы способны принимать большое число конформаций и занимать ячейки пространства, находящиеся не только на одной прямой. Если эти ячейки уже заняты звеньями других цепей, то данная цепь может, изменив конформацию, “обойти” ее. Если же макромолекула имеет форму палочки, то определенная ориентация первых двух звеньев требует определенного расположения и всех остальных.

При достижении определенной концентрации хаотично (изотропно) расположенных в растворе жестких молекул в “квазирешетке” системы уже не окажется свободных ячеек, находящихся на одной прямой. Это приведет к тому, что термодинамически более выгодной окажется параллельная укладка макромолекул.

Если параметр взаимодействия  $\chi_1 = 0$ , то соотношение сосуществующих в растворе изотропной и анизотропной фаз  $\omega \leq 1,56$ . Для гибкоцепных полимеров распад раствора на две фазы происходит при  $\chi_1 = 0,50$ , для жесткоцепных – при  $\chi_1 = 0,25$ . Объемная доля полимера в изотропной фазе очень мала и составляет около  $3 \cdot 10^{-6}$ , а в анизотропной – 0,963.

Растворы жесткоцепных полимеров характеризуются резким изменением вязкости при достижении концентрации, равной  $C_{кр}$  (рис. 3.16).

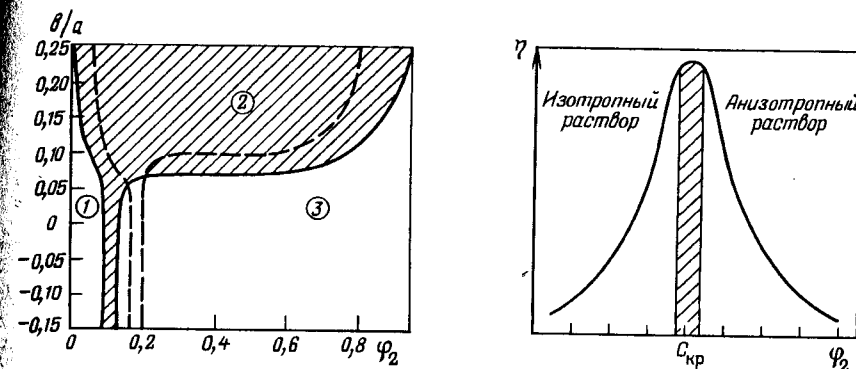


Рис. 3.15. Равновесие изотропной и анизотропной фаз в растворах полимеров различной жесткости:

$f_0 = 0,1$  (—);  $f_0 = 0,3$  (---); 1 – изотропный раствор; 2 – двухфазный раствор; 3 – полностью анизотропный раствор ( $\phi_2$  – концентрация полимера,  $b/a$  – отношение содержания изотропной и анизотропной фаз)

Рис. 3.16. Влияние концентрации жесткоцепного полимера  $\phi_2$  на эффективную вязкость раствора  $\eta$

Следовательно, образование лиотропных жидкокристаллических структур (анизотропных растворов полимеров) происходит при сочетании следующих факторов: достаточно большая молекулярная масса; стержнеобразная конформация полимерной цепи (сегмент Куна достаточно велик); растворитель способен растворять полимер при концентрации, большей  $C_{кр}$ ; соответствующая температурная область для данной системы полимер – растворитель.

### 3.5. НАДМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ

Полимерные цепи (вне зависимости от регулярности их строения) под влиянием теплового движения и межмолекулярного взаимодействия ассоциируются во флуктуационные, более или менее упорядоченные пачки. Пачки под влиянием теплового движения то воссоздаются, то распадаются. Однако вследствие больших размеров макромолекул время жизни пачек может быть весьма большим. Если продолжительность жизни роя молекул низкомолекулярной жидкости составляет  $10^{-8}$  с и менее, то в случае твердого полимера она возрастает до многих лет. Чем менее гибки макромолекулы, тем больше время жизни пачек.

Контакт между пачками может осуществляться как в результате межмолекулярного взаимодействия цепей, расположенных во внешних слоях пачки, так и за счет так называемых проход-

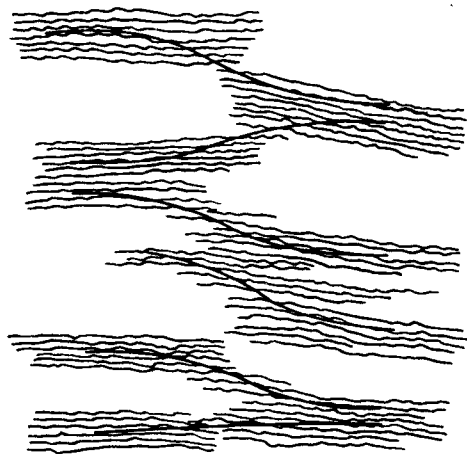


Рис. 3.17. Схематическое изображение проходных цепей

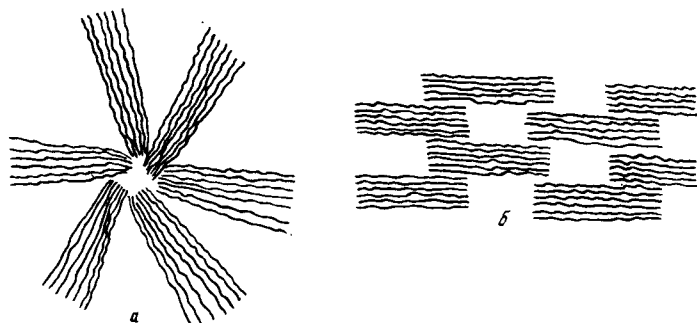


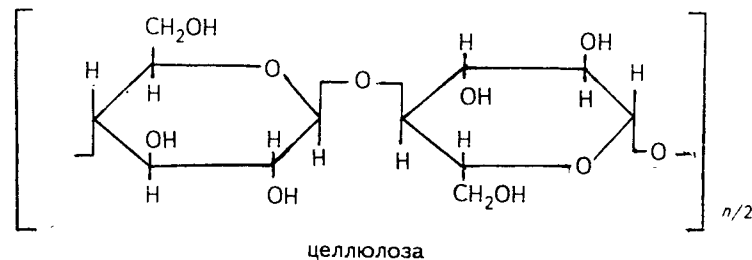
Рис. 3.18. Схематическое изображение надмолекулярных структур:  
а — сферолитной; б — фибриллярной

ных цепей. В последнем случае одна часть макромолекул находится в одной пачке, а другая — в другой (рис. 3.17). Пачки макромолекул в свою очередь агрегируются в более крупные надмолекулярные образования — микрофибриллы.

Если полимер построен из регулярных полимерных цепей, т. е. способен к кристаллизации, то плотность упаковки макромолекул в различных частях пачек различна: в аморфных областях меньше, в кристаллических — больше. В свою очередь пачки макромолекул ассоциируются в микрофибриллы так, что между пачками появляются области с малой плотностью упаковки или даже пустоты. Дальнейшее усложнение надмолекулярной орга-

низации полимеров идет по пути образования либо сферолитных, либо фибриллярных структур (рис. 3.18). Сферолитные структуры возникают преимущественно в изотропных средах. Приложение силового поля способствует образованию преимущественно фибриллярных структур.

Рассмотрим, например, структуру волокна на основе природной целлюлозы. Рентгенографическими и ИК-спектроскопическими исследованиями установлено, что элементарное звено целлюлозы — ангидро-β-D-глюкоза — имеет конфигурацию “кресла”, а полимерная цепь построена из регулярно соединенных между собой, правильно расположенных в пространстве ангидроглюкозных звеньев:



Природная целлюлоза — стереорегулярный синдиотактический полимер. Схематически макромолекулы целлюлозы представляют собой слегка свернутую спираль — “ленту” — сечением  $0,39 \times 0,83$  нм. Агрегация молекул целлюлозы обусловлена большим числом полярных гидроксильных групп и регулярным строением полимерных цепей.

Ленты укладываются более или менее параллельно в одной плоскости по 10–15 штук, образуя пачки молекул из 8–10 слоев (рис. 3.19). Вследствие относительной жесткости макромолекул и прочности межмолекулярных связей такие пачки существуют практически бесконечно долго. В результате образуется пачка, сечение которой составляет примерно  $5 \times 8$  нм.

Молекулярные цепи оказываются правильно упакованными в среднем на участке длиной 15–17 нм, а затем следует участок “разрыхления” длиной 2,5–3,0 нм. Внутри аморфных областей имеются пустоты, поры размером 0,5–1,0 нм. Архитектоника целлюлозного волокна следующая: 10–12 пачек агрегируются в первичную элементарную фибриллу, 10–12 элементарных фибрилл — во вторичную фибриллу, 10–12 вторичных фибрилл — в микрофибриллу, 10–15 микрофибрилл — в фибриллы. Среднестатистические размеры элементарной фибриллы  $20 \times 20$  нм.

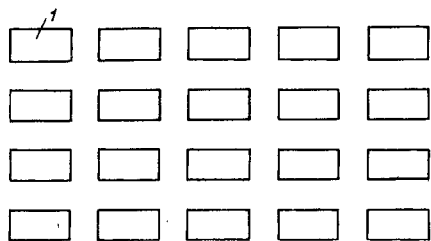


Рис. 3.19. Схематическое изображение разреза кристаллической области пачки макромолекул целлюлозы (1 – поперечное сечение полимерной цепи)

Между пачками остаются поры, пустоты размером до 1–2 нм. Вторичные фибриллы имеют среднее сечение 80–120 нм. Размеры пор 5–6 нм. Сечение микрофибрилл – около 0,3 мкм, а размеры пор – до 10 нм.

Укрупнение структурных элементов идет по длине. Длина элементарной фибриллы – около 30 нм, а макрофибриллы – 2–3 мкм. Видимые в электронном микроскопе надмолекулярные структуры целлюлозы представляют собой частицы со степенью асимметрии 1:10 – 1:15.

Целлюлозный материал – это не монолит, а сложный ансамбль молекул, плотность упаковки которых на различных этапах агрегации различна. Наличие пор в материале определяет реакционную способность целлюлозного волокна, его окрашиваемость и т. п.

Структурообразование в белковом волокне (фиброин, кератин) протекает принципиально так же, как и в целлюлозном волокне. Равновесной конформацией макромолекул кератина является  $\alpha$ -спираль. Присутствие цистина обуславливает возникновение между полимерными цепями кератина химических связей – дисульфидных (цистиновых) связей. Три макромолекулы кератина ассоциируются в пачку (протофибриллу), 11 протофибрилл – в микрофибриллу, и т. д. Наличие областей с различной плотностью упаковки на разных стадиях надмолекулярной организации определяет структурные различия шерстяных волокон.

## ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. В каких фазовых состояниях может находиться поли-*n*-фенилентерефталамид?

2. Какие изменения термодинамических параметров полимеров могут служить доказательством фазовых переходов первого рода? Изменение производных каких термодинамических пара-

метров является характерным для фазовых переходов второго рода?

3. Чем отличается эффект “простого” сдвига от “чистого” сдвига при деформировании полимеров?

4. Почему высокоориентированные высокопрочные нити – полиамидные, полиэфирные – легко рвутся, если их завязать узелком?

5. Почему завивка волос оказывается более устойчивой, если она выполнена в условиях сильного увлажнения при повышенной температуре, а не после смачивания волос холодной водой?

6. Почему полимерные тела, характеризующиеся большими значениями критерия Деборы, находятся при обычной температуре в стеклообразном состоянии, а малыми – в вязкотекучем?

7. Для того чтобы разгладить свитер или кофточку из шерстяного трикотажа, достаточно повесить их на некоторое время на “плечики”. Аналогичные изделия из хлопчатобумажного трикотажа разгладить удастся лишь при помощи утюга. Почему?

8. “Химическая” завивка волос заключается в последовательном проведении следующих операций: увлажнение, разрушение части цистиновых мостиков, придание волосам необходимого извитка, сшивание макромолекул кератина, сушка. Объясните, почему после повторного увлажнения обработанные таким способом волосы сохраняют извиток.

9. Объясните, почему поливинилспиртовые волокна окрашиваются красителями различных классов медленнее, чем хлопчатобумажные, а последние, в свою очередь, медленнее, чем вискозные (гидратцеллюлозные).

10. Синтетические полиамиды (поликапроамид, полигексаметиленадипамид и т. д.) отличаются большей склонностью к кристаллизации, чем волокнообразующие белки. Почему?

11. Объясните, почему изделия из натурального шелка легче мнутся, чем капроновые.

12. Известно, что форма шерстяного волокна определяется характером структурообразования кератина и распределением цистиновых связей в полимере. Почему для получения устойчивой складки шестяную ткань перед глажением предварительно увлажняют?

13. Были приготовлены разбавленный (0,01%) и концентрированный (10%) растворы перхлорвинила в ацетоне и из них высушиванием на стекле получены пленки. В результате электронно-микроскопических исследований установлено, что в первом случае наблюдается большое количество глобулярных структур, а во втором – фибриллярных. Объясните воз-

можною причину различного структурообразования перхлорвинила.

14. Триацетат целлюлозы имеет  $T_c = 180^\circ\text{C}$ , в то время как у триацетата амилозы с той же молекулярной массой  $T_c = 125^\circ\text{C}$ . Объясните причину этого явления.

15. Полиметиленоксид и поликапроамид имеют одинаковую молекулярную массу (27000), но различные  $T_{пл}$ . В первом случае  $T_{пл} = 180^\circ\text{C}$ , во втором –  $215^\circ\text{C}$ . Объясните вероятную причину этого явления.

16. Объясните вероятную причину уменьшения  $T_c$  ацетатов целлюлозы при снижении содержания связанной уксусной кислоты в полимере с 62,5 до 54,0%.

17. Для изготовления эластичной нити термопластичное волокно подвергают скручиванию, термофиксации и последующей раскрутке. При получении эластика из капрона температура в термофиксационной камере была  $185^\circ\text{C}$ . Когда попробовали изготовить при тех же условиях эластик из волокон на основе триацетата целлюлозы, то положительных результатов не получили. Почему?

18. Для изготовления носков из капронового эластика было применено две схемы:

- получение эластика → вязание → крашение изделия;
- крашение нити → получение эластика → вязание.

Термофиксация проводилась при  $190^\circ\text{C}$ , крашение – при  $80^\circ\text{C}$ . Оказалось, что эластичность носков, полученных по второму варианту, выше. Почему?

19. При облучении полиэтилена или другого полимера  $\gamma$ -лучами между цепями образуются поперечные связи. Какие изменения в физико-химических свойствах должны произойти в результате образования таких связей? Станет ли полиэтилен более эластичным? Что произойдет при охлаждении образца, если проводить облучение при температуре выше  $T_{пл}$ ?

20. Как изменится область высокоэластичности (температурный интервал  $T_T - T_c$ ):

- с увеличением степени полимеризации;
- с повышением жесткости макромолекул волокнообразующего полимера?

21. Степень кристалличности натурального каучука (особенно если изделия из него находятся под натяжением) постепенно возрастает. Почему? Как изменяется при этом модуль упругости материала?

22. Какой из полимеров имеет наиболее высокую температуру плавления? Покажите расчетом. Значения  $\Delta H_k$  возьмите из табл. 3.2. Значения  $\Delta S_k$  [Дж/(моль · К)] следующие:

Полиэтилен	9,78
Полипропилен	24,16
Поликапроамид	53,70
Полиэтилентерефталат	52,40

23. Какими физическими свойствами должен обладать атактический полипропилен?

24. Почему хлорированный поливинилхлорид не является эластомером? Почему он не способен к кристаллизации?

25. Какое можно сделать заключение относительно молекулярной структуры полимера, если при вытягивании он приобретает способность к положительному двулучепреломлению?

26. Рассчитать степень кристалличности полиэтилентерефталатного волокна, если известно, что плотность его составляет  $1380 \text{ кг/м}^3$ .

27. Рассчитать ожидаемую плотность полипропиленового волокна, если его степень кристалличности составляет 74%.

28. При какой температуре ( $60, 100, 150, 180, 220, 270^\circ\text{C}$ ) аморфизированный полиэтилентерефталат будет кристаллизоваться с наибольшей скоростью, если известно, что его  $T_c = 80^\circ\text{C}$ ?

29. Целлюлоза и амилоза имеют идентичный элементарный состав, но являются аномерами. Почему из амилозы можно сварить кисель, а из целлюлозы нельзя?

30. Рассчитать и сравнить константы зародышеобразования и кристаллизации для полигексаметиленадипамида при  $241^\circ\text{C}$  и  $252^\circ\text{C}$ , если половинное время процесса равно 13 и 20,5 мин соответственно при гомогенном механизме кристаллизации.

31. Рассчитать эффективные константы зародышеобразования полипропилена молекулярной массой 50000, 100000 и 300000 при температуре  $140^\circ\text{C}$ , если половинное время процесса составляет 25,4; 185,9 и 38 мин соответственно. Принять  $n = 3$ .

32. Каково будет половинное время кристаллизации полиэтилентерефталата молекулярной массой 26800 при гетерогенном механизме зародышеобразования, если эффективная константа зародышеобразования и кристаллизации при  $106^\circ\text{C}$  равна  $1,51 \cdot 10^{-5}$ , при  $130^\circ\text{C}$  –  $2,23 \cdot 10^{-1}$ , при  $250^\circ\text{C}$  –  $1,59 \cdot 10^{-10}$ ?

33. В ходе изучения изотермической кристаллизации поликапроамида dilatометрическим методом при температуре  $207^\circ\text{C}$  получены следующие результаты:

$t$ , мин	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
$h$ , мм	30	29,5	29	28	25	22	16	14	12	11	11	10	10

Определить индукционный период кристаллизации; рассчитать  $k_k$  и  $n$ . Описать возможную морфологию образующихся структур.

34. Формование волокон из кристаллизующихся гибкоцепных полимеров осуществляется экструзией расплава через отверстия фильера с последующим многократным растяжением остывающих на воздухе струек. Почему свежесформованные с одинаковой скоростью (например, 1000 м/мин) волокна равной толщины, но с различной первичной структурой обладают разной степенью кристалличности? Сопоставьте степень кристалличности волокон, сформованных в идентичных условиях на основе полипропилена, поликапроамида и полиэтилентерефталата.

35. Если многократно вытянутую поликапроамидную нить под небольшим натяжением прогреть при 110 °С, то можно наблюдать постепенное изменение двойного лучепреломления. Каковы возможные причины этого эффекта?

36. Почему скорость крашения полиэфирного волокна после его прогрева при 180 °С в течение 30 мин в 1,5–2 раза ниже, чем скорость крашения волокна, не подвергнувшегося термической обработке?

37. Почему волокна и пленки из синтетических полимеров в результате нагревания при  $T_c + (10 \div 20)$  °С в течение 30–50 мин характеризуются меньшей дисперсией физико-механических свойств (прочности, удлинения), чем эти же полимерные материалы без тепловой обработки?

38. Почему полимер, полученный поликонденсацией терефталевой кислоты и гидразина в серной кислоте, образует только изотропные растворы, а после частичной дегидратации может образовывать анизотропные растворы? Напишите реакции синтеза обеих модификаций этого полимера.

39. При какой температуре аморфизированный поликапроамид будет кристаллизоваться с наибольшей скоростью и почему: 60, 100, 150, 180, 220, 250 °С?  $T_c = 50$  °С.

## КОНЦЕНТРИРОВАННЫЕ РАСТВОРЫ И РАСПЛАВЫ ПОЛИМЕРОВ: СТРУКТУРА, РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В процессе производства полимерных материалов полимер последовательно претерпевает ряд агрегатных переходов: от стеклообразного через высокоэластическое в вязкотекучее с последующими физическими превращениями полимерной системы в обратном направлении: от вязкотекучего через высокоэластическое в твердое с обретением полимерным телом заданной формы (нити, пленки и т. д. – см. гл. 3).

Технология полимерных материалов требует значительных затрат энергии (механической, тепловой и др.), связанных с обязательным предварительным переводом системы в вязкотекучее состояние. Это достигается либо растворением (в том числе и пластификацией), либо плавлением полимеров.

Естественно, что агрегатные переходы полимеров, осуществляемые в технологии, могут сопровождаться и фазовыми превращениями, ориентационными эффектами, а также разнообразными реакциями в цепях макромолекул (сшиванием, деструкцией и пр.).

Но основная цель перевода полимера в вязкотекучее состояние – ослабив межмолекулярные и межструктурные контакты, создать условия для целенаправленной перестройки структуры полимера. Свойства полимеров в вязкотекучем состоянии описываются реологическими соотношениями.

Реология – это раздел физической механики, посвященный изучению процесса течения. Однако в настоящее время она включает в себя почти все аспекты процесса деформирования материалов под влиянием приложенных внешних напряжений. По существу реология изучает особенности восприимчивости материалов (в том числе и полимерных), находящихся в различных агрегатных состояниях, к приложению внешнего поля сил. Если напряжение прикладывается к твердому телу, то начинается его деформирование. Этот процесс продолжается до тех пор, пока не наступит равновесие между внешними и возникшими



внутренними напряжениями. Такая деформация характерна для твердых тел ниже температуры хрупкости  $T_{хр}$ . После снятия приложенного напряжения первоначальная форма тела полностью восстанавливается. Это – твердое “гуковское” тело: деформация быстро и полностью восстанавливается, причем величина деформации пропорциональна приложенному напряжению [см. уравнение (3.1)].

При приложении внешних сил к жидкости деформация развивается неограниченно. Скорость деформации при этом ограничивается только силами внутреннего трения и прямо пропорциональна приложенному напряжению. Так деформируются ньютоновские жидкости.

Деформирование полимеров не описывается ни одной из этих крайних схем. Поэтому концентрированные растворы и расплавы полимеров характеризуются различными комбинациями упругих и вязких свойств. В соответствии с этим говорят о вязкоупругих, или упруговязких, системах.

## 4.1. НЬЮТОНОВСКИЕ И НЕНЬЮТОНОВСКИЕ ЖИДКОСТИ

### 4.1.1. Ньютоновские жидкости

Если в процессе деформирования полимерного материала вся энергия приложенного внешнего силового поля диссипирует, то реализуется процесс течения. При этом вся накопленная деформация оказывается необратимой, а достигнутое новое состояние жидкости – равновесным.

В процессе медленного течения под воздействием приложенных к жидкости сил происходит необратимое смещение соседних слоев ее, сопровождающееся преодолением сил, препятствующих сдвигу (рис.4.1). Этот процесс описывается законом Ньютона

$$\tau = \eta(d\varepsilon/dt)l/dx = \eta\dot{\gamma}, \quad (4.1)$$

где  $\tau$  – напряжение сдвига;  $d\varepsilon/dt$  – скорость перемещения слоя жидкости относительно соседнего, находящегося на расстоянии  $dx$ ;  $\dot{\gamma}$  – градиент скорости сдвига;  $\eta$  – коэффициент вязкости (вязкость).

Этот закон течения справедлив в условиях ламинарного потока.

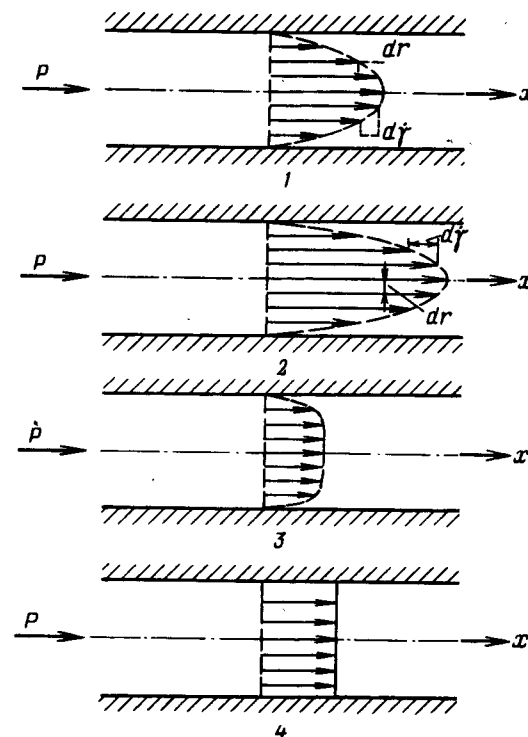


Рис. 4.1. Схемы течения жидкости в трубе ( $n$  – индекс течения): 1 – ньютоновская жидкость; 2-4 – неньютоновские жидкости; 2 –  $n < 1$  (псевдопластичная жидкость); 3 –  $n > 1$  (дилатантная жидкость); 4 –  $n \rightarrow \infty$

В интегральной форме он описывается уравнением Гагена – Пуазейля

$$\eta = \pi r^4 \Delta P \cdot t / (8 Q l), \quad (4.2)$$

где  $r$  и  $l$  – радиус и длина трубы (капилляра), по которой течет жидкость;  $\Delta P$  – перепад давления на входе и выходе жидкости из трубы (капилляра);  $Q$  – объемная скорость жидкости;  $t$  – время истечения жидкости.

Сопоставление уравнений (4.1) и (4.2) показывает, что

$$\tau = \Delta P \cdot r / (2l) \text{ и } \dot{\gamma} = 4Q / (\pi r^3).$$

Распределение скоростей соседних гипотетических слоев в ньютоновской жидкости при установившемся потоке описывается квадратичной параболической зависимостью (см. рис. 4.1). Течение ньютоновских жидкостей характеризуется независимостью вязкости от напряжения сдвига  $\tau$ , скорости  $V = d\varepsilon/dt$

и скорости сдвига  $\dot{\gamma}$ . Такое сдвиговое течение характерно для многих низкомолекулярных веществ, находящихся в жидком агрегатном состоянии.

#### 4.2.1. Неньютоновские (аномально вязкие) жидкости

Необратимый сдвиг (течение) концентрированных растворов и расплавов полимеров в большинстве случаев описывается сложной функциональной зависимостью вязкости  $\eta$  как от приложенного напряжения сдвига  $\tau$ , так и от градиента скорости сдвига  $\dot{\gamma}$ . В этом случае такие жидкие системы характеризуются как аномально вязкие, неньютоновские.

Графическое описание такого процесса называется кривыми течения, или реограммами. На рис. 4.2 представлены различные варианты реограмм. Каждое значение  $\eta$  на этих графиках называется эффективной вязкостью и в дальнейшем будет обозначаться как  $\eta_{эф}$ . Эти реограммы характеризуются тремя участками: двумя прямолинейными —  $OA$  и  $BC$  и  $S$ -образным  $AZB$  с точкой перегиба  $Z$  (см. рис. 4.2  $a$ – $\delta$ ). Величины  $\eta_{эф}$  на прямолинейных участках являются материальными характеристиками неньютоновской жидкости:  $OA$  —  $\eta_0$  (вязкость “неразрушенной структуры”, или “максимальная ньютоновская вязкость”;  $\eta_0 = \text{ctg } \varphi_1$ );  $BC$  —  $\eta$  (вязкость “полностью разрушенной структуры”, или “минимальная ньютоновская вязкость”;  $\eta = \text{ctg } \varphi_2$ ). Такие реограммы характерны для описания процесса течения концентрированных растворов и расплавов, относимых к так называемым “псевдопластичным жидкостям”. Вместе с тем в зависимости от характера функции  $\eta_{эф} = f(\tau)$  все неньютоновские жидкости можно условно разделить на три группы:

- псевдопластичные;
- бингамовские;
- дилатантные.

Реограммы таких жидких систем представлены на рис. 4.3. Течение псевдопластичных жидкостей, к которым относятся концентрированные растворы и расплавы многих полимеров, характеризуется постоянным уменьшением  $\eta_{эф}$  по мере повышения  $\tau$ . Однако при сравнительно небольших  $\tau$  (зона I на рис. 4.2,  $a$ ) это снижение относительно невелико, и процесс течения с достаточной точностью может рассматриваться как течение высоковязкой ньютоновской жидкости. При достаточно высоких  $\tau$  (зона III на рис. 4.2,  $a$ ) снижение  $\eta_{эф}$  также может быть охарактеризовано как ньютоновское.

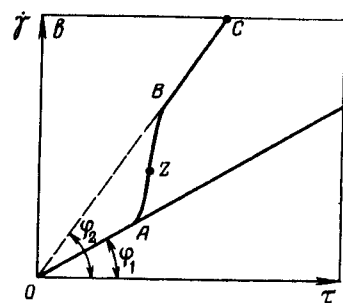
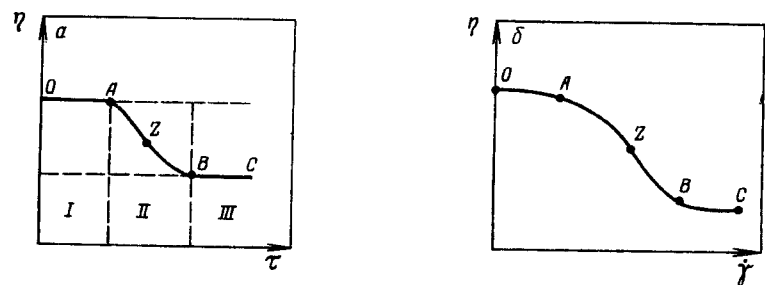


Рис. 4.2. Способы графического изображения реограмм:

$a - \eta = f(\tau)$ ;  $b - \eta = f(\dot{\gamma})$ ;  $c - \dot{\gamma} = f(\tau)$ ;  
 $OA$  (зона I) — наибольшая ньютоновская вязкость;  $AB$  (зона II) — переходная;  $BC$  (зона III) — вязкость “полностью разрушенной структуры”

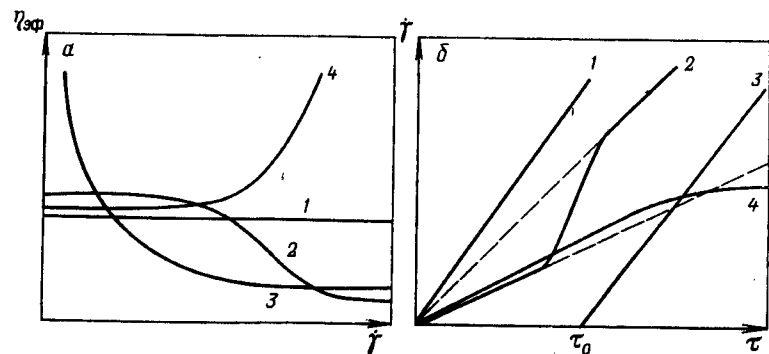


Рис. 4.3. Реограммы неньютоновских жидкостей:

$a - \eta_{эф} = f(\dot{\gamma})$ ;  $b - \dot{\gamma} = f(\tau)$ ; 1 — ньютоновская жидкость; 2–4 — неньютоновские жидкости (2 — псевдопластичная, 3 — бингамовская, 4 — дилатантная)

К бингамовским жидкостям относят жидкие системы, имеющие в состоянии покоя достаточно прочную пространственную структурную сетку, которая может быть разрушена при приложении определенных значений напряжения сдвига  $\tau$  (см. рис. 4.3, кривая 3).

В отличие от бингамовских дилатантные жидкости не имеют предела текучести, но их эффективная вязкость увеличивается

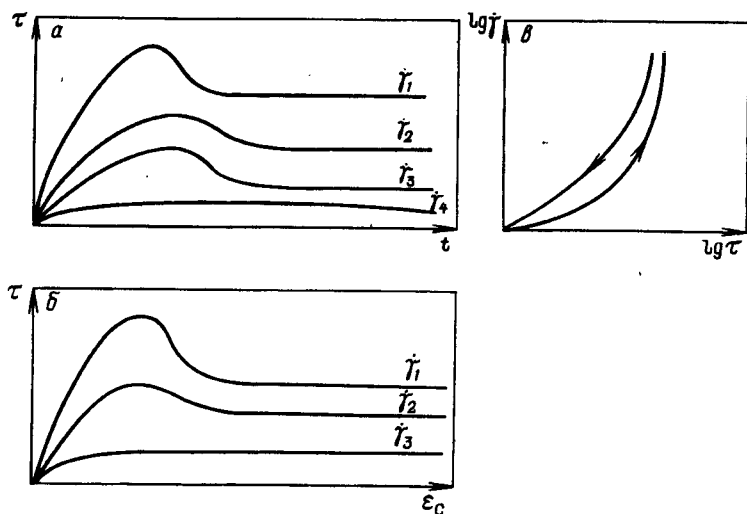


Рис. 4.4. Тиксотропные и гистерезисные эффекты в процессе течения аномально вязких жидкостей:

а - динамика релаксации напряжений  $\tau$  при различных градиентах скорости сдвига:  $\dot{\gamma}_1 > \dot{\gamma}_2 > \dot{\gamma}_3 > \dot{\gamma}_4$ ; б - влияние деформации сдвига  $\epsilon_c$  на напряжение сдвига  $\tau$  при различных градиентах скорости сдвига:  $\dot{\gamma}_1 > \dot{\gamma}_2 > \dot{\gamma}_3$ ; в - гистерезис вязкостных свойств

при возрастании приложенных напряжений сдвига  $\tau$  (см. рис. 4.3, кривая 4).

Для многих концентрированных растворов и расплавов полимеров функция  $\tau = f(\dot{\gamma})$  существенно зависит от времени  $t$  (рис. 4.4). В зависимости от того, как изменяется во времени приложенное напряжение сдвига  $\tau$  (если полимерный материал деформируется с постоянной скоростью сдвига), проявляются тиксотропные и "антистикотропные" ("реоспектические") свойства.

Происходящие при этом структурные изменения в жидкостях полностью обратимы. Различают два типа тиксотропных систем:

истинно тиксотропные системы, для которых характерно наличие предела сдвиговой прочности;

квазитиксотропные системы, в которых такой предел отсутствует.

Структура истинно тиксотропных жидкостей характеризуется наличием сравнительно устойчивой пространственной сетки межмолекулярных связей. Очевидно, что такой структурный каркас обладает определенной сдвиговой прочностью. При при-

ложении внешних сил может наблюдаться 2-3-кратная высокоэластическая деформация, что приводит к накоплению в системе остаточных напряжений. При значениях  $\tau$ , превосходящих предел текучести, происходит постепенное уменьшение  $\eta_{эф}$ , обусловленное дальнейшим обратимым разрушением структуры. Естественно, что восстановление первоначальной структуры жидкости после снятия внешних напряжений происходит в определенных временных интервалах (см. рис. 4.4). Характеристикой тиксотропных свойств (параметром тиксотропии) истинно тиксотропных жидкостей может служить отношение  $\eta_{эф, t} / \eta_{эф, ст}$  определенной в данный момент времени (см. рис. 4.4, а), к  $\eta_{эф, ст}$  для установившегося режима течения, т. е.

$$\eta_{эф, t} / \eta_{эф, ст} = K_{тих}$$

**Задача.** Проведите оценку параметра тиксотропии  $K_{тих}$  двух сополимеров этилена и винилацетата (ВА), содержащих 5 и 25% (мас.) ВА (образцы 1 и 2 соответственно). Молекулярная масса образцов одинакова. Значение  $\dot{\gamma} = 0,1 \text{ с}^{-1}$ . В результате вискозиметрических исследований было установлено, что при деформировании образцов в 3 раза значения  $\tau$  достигают максимума ( $\tau_{max}$ ). При  $\epsilon = 600\%$  они снижаются до  $\tau_{min}$  и в дальнейшем остаются постоянными:

Образец	$\tau_{max}$ , Па	$\tau_{min}$ , Па
1	$1,5 \cdot 10^3$	$2,0 \cdot 10^2$
2	$5,0 \cdot 10^2$	$1,2 \cdot 10^2$

**Решение.** Эффективная вязкость  $\eta_{эф}$  исследуемых образцов составит соответственно:

$$\text{Для образца 1 } 1,5 \cdot 10^3 / 0,1 = 1,5 \cdot 10^4 \text{ и } 2 \cdot 10^2 / 0,1 = 2 \cdot 10^3 \text{ Па} \cdot \text{с};$$

$$\text{для образца 2 } 5 \cdot 10^2 / 0,1 = 5,0 \cdot 10^3 \text{ и } 1,2 \cdot 10^2 / 0,1 = 1,2 \cdot 10^3 \text{ Па} \cdot \text{с}.$$

(Вторые значения  $\eta_{эф}$  относятся к режиму установившегося течения.)

Следовательно, значения  $K_{тих}$  составляют соответственно

$$\frac{1,5 \cdot 10^4}{2 \cdot 10^3} = 7,5 \text{ и } \frac{5 \cdot 10^3}{1,2 \cdot 10^3} = 4,1.$$

Таким образом, увеличение содержания ВА в полимерном субстрате сополимера приводит к возрастанию  $K_{тих}$ .

Особенностью квазитиксотропных систем является зависимость их вязкостных свойств как от скорости деформации, так и от абсолютной величины достигаемой деформации  $\epsilon$ . К таким системам относятся многие расплавы волокнообразующих полимеров. В них отсутствует стабильная структурная сетка межмолекулярных связей.

В пределах области  $\tau$ , где реализуется максимальная ньютоновская вязкость  $\eta_0$ , т. е. в области практически неразрушенной

структуры, никаких эффектов тиксотропии не наблюдается. При малых скоростях приложения внешних сил возникающие перенапряжения успевают релаксировать, и течение таких жидкостей происходит без существенных структурных изменений.

Степень разрушения структуры при больших  $\dot{\gamma}$  определяется скоростью деформации, каждому значению которой соответствует свое значение  $\tau$ . При мгновенном прекращении такой деформации и снятии нагрузки требуется достаточно длительное время для возвращения системы в первоначальное состояние.

Анти tiksotropия характеризует влияние предшествующей деформации полимерных систем на возрастание  $\eta_{эф}$ . Структурирование жидкости при малых скоростях сдвига, сопровождающееся увеличением  $\eta_{эф}$ , получило название реопексии.

В общем виде

$$\tau = k \dot{\gamma}^n, \quad (4.3)$$

где  $n$  – индекс течения, причем для псевдопластичных жидкостей  $n < 1$ , а для дилатантных –  $n > 1$ ;  $k$  – эмпирическая постоянная (см. табл. 4.1).

## 4.2. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ВЯЗКОСТНЫХ СВОЙСТВ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ И РАСПЛАВОВ ПОЛИМЕРОВ

Вязкостные свойства концентрированных растворов и расплавов полимеров – это проявление структурно-механических характеристик; они описываются зависимостью напряжения сдвига  $\tau$  от градиента скорости сдвига  $\dot{\gamma}$ .

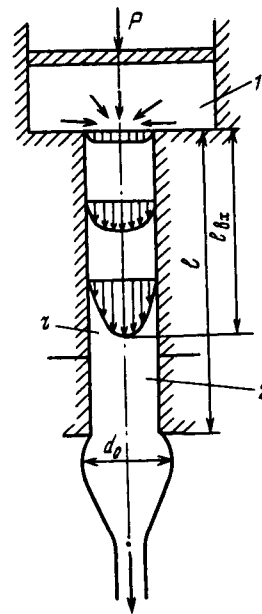
Необходимыми условиями измерения эффективной вязкости  $\eta_{эф}$  являются: ламинарность потока; адгезия полимера, находящегося в вязкотекучем состоянии, к поверхности, относительно которой она течет; незначимость влияния инерционных сил текущей жидкости; исчезающе малая сжимаемость; изотермичность процесса течения.

Вязкость полимерных систем может быть определена следующими методами: капиллярной вискозиметрией, ротационной вискозиметрией, методом падающего шарика, методом сдвига параллельных плоскостей. Для реализации этих методов используются вискозиметры соответствующих конструкций.

### 4.2.1. Метод капиллярной вискозиметрии

Значения  $\tau$ , оцененные из геометрических характеристик капилляра, а также перепада давления  $\Delta P$  в процессе течения, должны быть скорректированы на так называемые “входные эффекты”. Дело в том, что истечение жидкости из вискозиметрического

Рис. 4.5. Схема капиллярного вискозиметра:  
1 – резервуар вискозиметра; 2 – капилляр вискозиметра



резервуара 1 (рис. 4.5) сопровождается концентрированием линий тока у входа в капилляр 2, что приводит к частичной потере напора  $\Delta P$ . В самом капилляре происходит торможение потока жидкости в результате гашения скорости потока у стенки, в то время как формирование стабильного профиля скоростей (например, параболического) происходит на определенном расстоянии от входа в капилляр (см. рис. 4.5), называемом “входным участком”, длина которого  $l_{вх}$ . Гидродинамические эффекты в потоке требуют дополнительных затрат энергии.

Для проведения измерений вязкости используются капиллярные вискозиметры:

с постоянным перепадом давления ( $\Delta P = \text{const}$ );

с постоянным расходом ( $Q = \text{const}$ );

с непрерывно изменяющимся режимом течения (при условии, что перестройка профиля скоростей при изменении режима течения происходит со скоростями, аналогичными скоростям изменения режимов течения).

### 4.2.2. Методы ротационной вискозиметрии

Распространение получили два метода:

метод коаксиальных цилиндров (метод Куэтта);

метод “конус – плоскость”.

Непосредственно измеряемыми величинами являются:

крутящий момент  $M_k$ , действующий на одну из контактирующих с жидкостью рабочих поверхностей;

угловая скорость одной из рабочих поверхностей  $\omega$ ;

геометрические размеры рабочих поверхностей.

Для цилиндрического кольцевого зазора (рис. 4.6, а) при малых значениях  $h$  и рабочей высоты  $H$  внутреннего цилиндра, погруженного в жидкость, вязкость которой измеряется, напряжение сдвига в слое радиусом  $r$  определяется по формуле

$$\tau = M_k / (2\pi r^2 H); \quad (4.4)$$

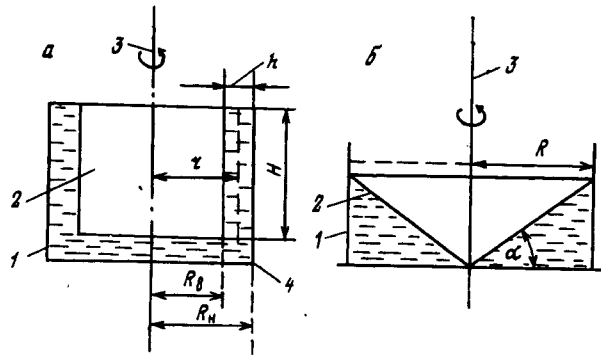


Рис. 4.6. Схемы ротационных вискозиметров:

а - системы концентрических цилиндров (1 - наружный цилиндр радиусом  $R_n$ , 2 - внутренний цилиндр радиусом  $R_b$ , 3 - центрирующая ось, 4 - дно рабочего цилиндра); б - системы конус-плоскость (1 - цилиндр, 2 - конус, 3 - ось)

скорость сдвига -

$$\dot{\gamma} = 2d\omega/dr,$$

где  $\omega$  - угловая скорость ламинарно перемещающихся слоев среды.

Для ньютоновских жидкостей

$$\omega = \frac{M_K}{2\pi H \eta} \int_{R_b}^{R_n} \frac{dr}{r^3}, \quad (4.5)$$

поэтому

$$\eta = \frac{M_K}{4\pi H \omega} \left( \frac{1}{R_b^2} - \frac{1}{R_n^2} \right). \quad (4.6)$$

Для неньютоновских жидкостей

$$\omega = \frac{1}{2} \int_{\tau_b}^{\tau_n} f(\tau) \tau^{-1} d\tau. \quad (4.7)$$

В случае малых значений  $h = R_n - R_b$  в условиях ламинарного потока можно принять, что

$$\dot{\gamma} \approx \omega R_b/h. \quad (4.8)$$

В связи с тем что существенное влияние на результаты измерений  $\eta_{эф}$  оказывает дно прибора, в расчеты вносят поправку в виде некоторой величины  $H_0$ , которую суммируют с рабочей высотой  $H$ . Поэтому при вычислении  $\eta_{эф}$  и  $\tau$  учитывают величину  $H' = H + H_0$ . Значения  $H_0$  находят, проведя ряд измерений  $M_K$  и  $\omega$  при различных  $H$  и экстраполируя эту зависимость к  $M_K/\omega \rightarrow 0$ .

В вискозиметрах типа "конус - плоскость" (см. рис. 4.6, б) угол между образующей конуса и плоскостью  $\alpha$  составляет лишь несколько градусов, и поэтому силовое поле в зазоре между ними достаточно однородно.

Значения  $\dot{\gamma} = \omega/\alpha$  и  $\tau = (3/2)(M_K \pi R^3)$ , поэтому

$$\eta = 3\alpha M_K / (2\pi R^3 \omega). \quad (4.9)$$

#### 4.2.3. Метод падающего шарика

Метод пригоден для измерения вязкости жидкостей (рис. 4.7, а).

Вязкость жидкости (плотность которой  $\rho_0$ ) определяют по установившейся скорости  $V$  падения шарика радиусом  $r$  из материала плотностью  $\rho$ . При падении шарика по оси цилиндра в соответствии с формулой Стокса - Ладенбурга имеем

$$\eta = \eta' [1 + 2,104(r/R) + 2,09(r/R)^2 - 0,95(r/R)^5] K^{-1}, \quad (4.10)$$

где  $\eta' = (2/9)(\rho - \rho_0)gR^2/V$ ;  $K = 1 + 3,3R/H$ .

Это уравнение справедливо при  $r/R \leq 0,32$ .

Максимальная скорость падения шарика должна удовлетворять требованию

$$Re = \frac{2rV\rho}{\eta} \leq 1,$$

где  $Re$  - критерий Рейнольдса.

Вместо оценки времени падения тарированного шарика на определенном пути можно вычислять время подъема пузырька газа через жидкость.

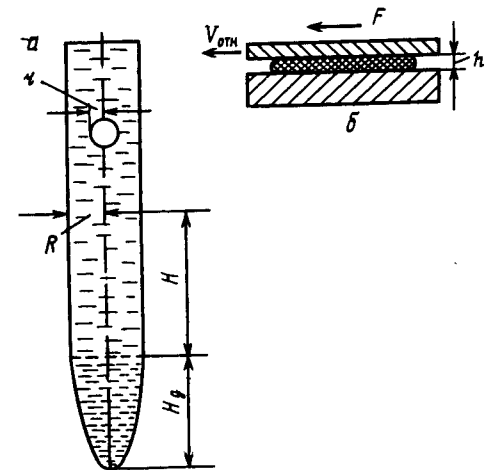


Рис. 4.7. Схемы шарикового (а) и плоскостного (б) вискозиметров:

а:  $R$  - радиус цилиндра;  $r$  - радиус шарика;  $H$  - высота падения шарика со скоростью  $V$ ;  $H_d$  - расстояние от нижней метки до дна цилиндра;

б:  $V_{отн}$  - относительная скорость смещения плоскостей;  $F$  - приложенная сила;  $h$  - зазор

#### 4.2.4. Метод сдвига параллельных плоскостей

Метод применяется для определения  $\eta_{эф}$  в диапазоне  $10^n$  Па · с, где  $n = 1-10$  при малых  $\dot{\gamma}$  (см. рис. 4.7, б).

При движении плоских пластин относительно друг друга осуществляется простой сдвиг полимерного материала. При этом

$$\eta = (h/S_{11})(F/V_{отн}), \quad (4.11)$$

где  $h$  – зазор между рабочими поверхностями;  $S_{11}$  – площадь контакта образца и рабочей поверхности;  $F$  – приложенная сила;  $V_{отн}$  – относительная скорость движения пластин.

Определение значений  $\eta_{эф}$  концентрированных растворов и расплавов полимеров различными методами в изотермических условиях приводит к аналогичным результатам, если выбраны идентичные области  $\tau$  и  $\dot{\gamma}$ .

### 4.3. ОСОБЕННОСТИ ТЕЧЕНИЯ ПСЕВДОПЛАСТИЧНЫХ АНОМАЛЬНО ВЯЗКИХ ЖИДКОСТЕЙ

#### 4.3.1. Структура концентрированных растворов и расплавов полимеров

При концентрации растворенного полимера, большей  $[\eta]^{-1}$ , в растворах существенно возрастает вероятность взаимных контактов макромолекул, обуславливающая интенсификацию межмолекулярных взаимодействий и, как результат, возникновение аномалии вязкостных свойств. Характерной особенностью таких растворов является существенное подавление термодинамической гибкости сольватированных макромолекул и все более отчетливое проявление кооперативного характера изменений структуры растворов при тепловых и (или) механических воздействиях: изменение конформации индивидуальной цепи определяется возможностями, которые обеспечивают ей соседние сольватированные макромолекулы. Полимеры в вязкотекучем состоянии представляют собой псевдопластичные аномально вязкие жидкости.

Следует учитывать, что концентрированные растворы и расплавы гибко- и полужесткоцепных полимеров представляют собой истинные системы. Структурно-механические свойства (в том числе и реологические) таких систем зависят от термодинамической гибкости и молекулярной массы полимера. Структура таких жидкостей может быть обусловлена балансом внутри- и межцепных взаимодействий, приводящих к возникновению

“зацеплений” статистических клубков макромолекул, а также способами ассоциации макромолекул в лабильные флуктуационные образования. Реологические свойства концентрированных растворов и расплавов полимеров могут быть описаны исходя из представлений о структуре этих жидкостей:

как о системе перепутанных, находящихся во взаимном зацеплении молекулярных клубков. Приложение сдвиговых усилий приводит к постепенному деформированию, распрямлению и распутыванию элементов структуры такого “молекулярного войлока”;

как о сложной системе, образованной взаимодействием элементов структуры, возникших в результате реализации ближнего порядка во взаимном расположении макромолекул.

Структурной единицей в такой системе является кинетический сегмент полимерной цепи. В результате теплового движения в концентрированном растворе сольватированные макромолекулы ассоциируются в лабильные флуктуационные образования (пачки, пучки макромолекул), время жизни которых невелико: они постоянно возникают и постоянно разрушаются в результате теплового движения, но благодаря большим молекулярным массам имеют конечные времена жизни ( $10^{-1} - 10^{-4}$  с). Такие пачки сольватированных макромолекул включают в себя статистически организованные участки взаимоупорядоченных сегментов полимерных цепей (домены), аналогично тому, как это имеет место в твердом состоянии полимеров. Между собой эти пачки контактируют как в результате включения проходных цепей, так и за счет поверхностных контактов. При плавном приложении к концентрированному раствору или расплаву полимера сдвигового усилия происходит частичное разрушение наиболее слабых межструктурных связей. Однако время, необходимое для восстановления частично разрушенной структуры (время релаксации), оказывается соизмеримым со временем деформирования системы, и это предопределяет проявление процесса деформации как течения высоковязкой жидкости  $\eta_0$  (см. рис. 4.2). При больших напряжениях сдвига  $\tau$  происходят разукрупнение флуктуационных элементов структуры (ассоциатов, пачек сольватированных молекул), частичный распад их, а также ориентация структурных элементов в потоке. Это проявляется в возникновении на реограмме переходной зоны *AZB* (см. рис. 4.2), обусловленной снижением  $\eta_{эф}$  при возрастании  $\tau$ . При достаточно больших  $\tau$  происходят разрушение всех лабильных надмолекулярных образований в растворе или расплаве, а также максимальное распрямление и ориентация полимерных цепей в сдвиговом поле. Среднестатистические размеры кинетических

тических единиц уменьшаются до размеров кинетического сегмента, а вязкость раствора снижается до своего нижнего стационарного уровня  $\eta$ . Прекращение течения (снятие внешних сил) приводит к восстановлению первоначальной структуры жидкости со скоростями, определяемыми скоростью релаксации.

Таким образом, явление аномалии вязкостных свойств обусловлено изменением структуры жидкости, вызванным постепенным разрушением ее лабильной пространственной сетки.

Эффективная вязкость  $\eta_{эф}$  определяется степенью разрушения структуры жидкости в приложенном поле сил. Степень разрушения структуры, или степень структурообразования, может быть выражена для данной системы полимер – растворитель или расплава полимера в изотермических условиях как

$$\kappa_1 = (\eta_0 - \eta_{эф}) / (\eta_0 - \eta_\infty), \quad (4.12)$$

где  $\eta_0$  и  $\eta_\infty$  – наибольшая и наименьшая ньютоновская вязкости жидкости соответственно;  $\eta_{эф}$  – эффективная вязкость при напряжении сдвига  $\tau$ .

**Задача.** При течении вискозы [9%-й раствор ксантогената целлюлозы (в расчете на  $\alpha$ -целлюлозу) в 7%-м водном растворе NaOH] по растворопроводу (напряжение сдвига  $\tau = 0,5$  МПа) эффективная вязкость ее равна  $12,8$  Па · с, а при  $\tau = 10^4$  Па она снижается до  $5,3$  Па · с. В процессе экструзии вискозы в осадительную ванну через капиллярные отверстия фильеры развивается  $\tau \approx 10^3$  Па. Оцените степень структурирования  $\kappa_1$ , если при этом  $\eta_{эф} = 7,4$  Па · с.

**Решение.** При малых напряжениях сдвига ( $0 < \tau < 10$  Па) можно принять, что  $\eta_{эф} \approx \eta_0$ , а при  $\tau \geq 10^4$  – что  $\eta_{эф} \approx \eta_\infty$ .

Поэтому  $\kappa_1 = (12,8 - 7,4) / (12,8 - 5,3) = 0,72$ .

Необходимо отметить, что количественная теория аномалии вязкостных свойств полимеров в вязкотекучем состоянии еще не разработана.

#### 4.3.2. Реологические уравнения состояния полимеров в условиях вязкого течения

Простейший случай течения псевдопластичной жидкости (расплава или концентрированного раствора полимера) – это стационарный поток со сформировавшимся профилем скоростей. При этом объемный расход жидкости, протекающей через поперечное сечение трубы (или капилляра), составляет

$$Q = \pi \int_0^R V(r) r dr = \frac{\pi R^2 V(n)}{3+n} = \frac{\pi R^{3+n}}{(3+n)\eta_0^n} \left(0,5 \frac{\partial P}{\partial x}\right)^n; \quad (4.13)$$

здесь  $V$  – линейная скорость жидкости вдоль оси трубы;  $\partial P / \partial x$  – потеря напора вдоль оси трубы;

$$V = \frac{R}{2^n \eta_0^n (n+1)} \left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)^n,$$

где  $n$  – индекс течения.

Таблица 4.1. Варианты эмпирического описания реограмм

№ варианта	Формула
1	$\eta_{эф} = \eta_0 (1 + \tau G^{-1})^{-1}$
2	$\eta_{эф} = \eta_0 [1 + (\tau G^{-1})^2]^{-1}$
3	$\eta_{эф} = \eta_0 (1 + k \dot{\gamma}^{1/2})^{-1}$
4	$\eta_{эф} = \eta_0 (1 + k \dot{\gamma}^{2/3})^{-1}$
5	$\eta_{эф} = \eta_0 (1 + k \dot{\gamma}^{3/4})^{-1}$
6	$\eta_{эф} = \eta_0 (1 + C_1^0 \dot{\gamma}^{0,355} + C_2^0 \dot{\gamma}^{0,710})^{-1}$
7	$\eta_{эф} = \eta_0 (1 + k' \tau^n)^{-1}$
8	$\eta_{эф} = k' \tau^{(n-1)/n}; \eta_{эф} = k \dot{\gamma}^{n-1}$
9	$\eta_{эф} = \eta_0 \exp(-a \tau^{-1})$
10	$\eta_{эф} = \eta_0 \exp(-a \tau^{-2})$
11	$\eta_{эф} = \eta_0 \exp(-a \dot{\gamma}^{-1})$
12	$\eta_{эф} = \eta_0 (\eta_{эф} / \eta_0 - a) \ln(1 + k \dot{\gamma}^b)$

Для ньютоновской жидкости ( $n = 1$ ) эпюра скоростей установившегося течения имеет форму параболы второй степени (см. рис. 4.1).

Величина градиента скорости у стенки трубы (капилляра) составляет

$$\dot{\gamma} R = \frac{Q}{\pi R^3} (n+3).$$

В общем случае  $\partial P / \partial x \approx \Delta P / L$ , где  $L_T$  – длина трубы, а  $\Delta P$  – разность давлений полимерной жидкости на входе и на выходе из трубы, т. е.  $\Delta P = P_1 - P_2$ .

Существующие гипотезы и теории аномалии вязкостных свойств являются в большинстве случаев полуколичественными. В табл. 4.1 приводятся эмпирические формулы, связывающие эффективную вязкость  $\eta_{эф}$  с  $\tau$ ,  $\dot{\gamma}$ , а также с модулем сдвига  $G$ .

В приведенных формулах  $a$ ,  $b$ ,  $k$ ,  $C_1^0$ ,  $C_2^0$  и  $v$  – эмпирические постоянные.

Эти эмпирические формулы удовлетворительно описывают реограммы в диапазоне практически реализуемых  $\tau$  и  $\dot{\gamma}$ .

Определение значений производной  $d(\lg \dot{\gamma}) / d(\lg \tau)$  [см. рис. 4.2] позволяет оценить индекс течения  $n$ . Наиболее удобно для практических целей реологическое уравнение (4.3). Согласно

этому уравнению имеем

$$\lg \dot{\gamma} = n(\lg \tau - \lg \eta_{\text{эф}}).$$

Следовательно,

$$d(\lg \dot{\gamma})/d(\lg \tau) = n. \quad (4.14)$$

### 4.3.3. Входные эффекты

При истечении жидкости из резервуара 1 через трубу (капилляр) 2 (см. рис. 4.5 и 4.8) происходит существенная перестройка структуры потока, связанная с формированием профиля скоростей. При входе в трубу профиль скоростей имеет практически прямоугольную форму ( $\dot{\gamma} \approx 0$ ). Лишь у самой стенки трубы (капилляра) скорость пристенного слоя полимерной жидкости приближается к нулю. Постепенно скорость слоев жидкости, близких к оси трубы (капилляра), возрастает. Такое изменение распределения скоростей по сечению потока продолжается до тех пор, пока профиль скоростей не приобретет формы, соответствующей режиму течения. Для ньютоновских жидкостей эпюра скоростей описывается квадратичной параболой. Для неньютоновских псевдопластичных жидкостей скорость потока в данном случае жидкости связана со средней скоростью течения зависимостью

$$V = \bar{V} \left[ \frac{3n+1}{n+1} \right] \left[ 1 - \left( \frac{r}{R} \right)^{(n+1)/n} \right], \quad (4.15)$$

где  $r$  – радиус рассматриваемого слоя (расстояние его от оси потока жидкости).

Торможение потока при входе в трубу меньшего диаметра приводит к резкому возрастанию энергозатрат (см. рис. 4.8, б). Они существенно уменьшаются, если входное отверстие оформлено в виде конуса (ac на рис. 4.8, а и кривая 2 на рис. 4.8, б). При этом формирование профиля скоростей происходит более плавно. Естественно, что возникающие в полимерной жидкости перенапряжения релаксируют в процессе течения в трубе (капилляре). Для ньютоновских жидкостей длина участка формирования стабильного профиля скоростей составляет

$$l_{\text{вх}} = (0,05 \div 0,16) \text{Re} D_T,$$

где  $\text{Re}$  – критерий Рейнольдса;  $D_T$  – диаметр трубы.

Обычно для полимерных жидкостей этот путь значительно больше:  $l_{\text{вх}} \approx (5 \div 12) D_T$ .

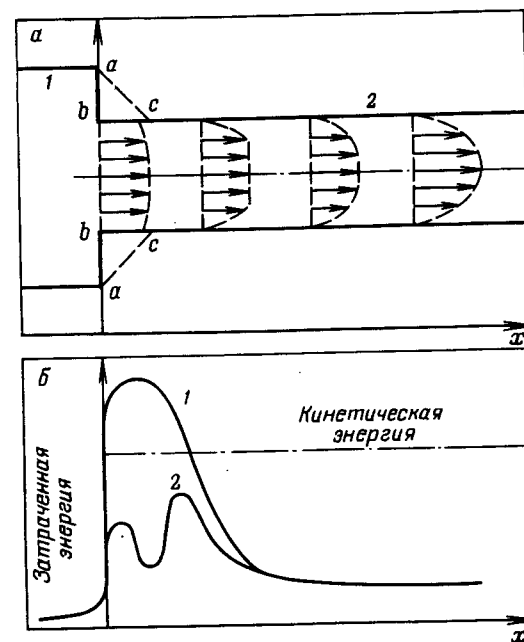


Рис. 4.8. Схема формирования профиля скоростей при течении расплавов и концентрированных растворов полимеров (а) и изменение энергозатрат (б):

а: 1 – резервуар; 2 – труба;

б: 1 – входное отверстие кольцевое (ab); 2 – входное отверстие в виде конуса (ac)

При экструзии концентрированных растворов и расплавов полимеров через капилляры высокоэластическая деформация (см. рис. 3.7) существенно влияет на динамику формирования стабильного профиля скоростей, приводя к росту  $l_{\text{вх}}$ . Это обуславливает значительную потерю напора уже на входе,  $\Delta P_{\text{вх}}$ . Эти потери напора на входе в трубу (капилляр) могут быть приравнены к дополнительному перепаду давления в гипотетическом капилляре (трубе) такого же диаметра,  $D_T$ , как и тот, по которому экструдирована жидкость, но с длиной, большей на  $mR$ . В связи с этим суммарное напряжение сдвига  $\tau_c$  с учетом входового эффекта может быть вычислено по формуле

$$\tau_c = r \Delta P / [2(l + mR)]. \quad (4.16)$$

Значение  $m$  при этом численно равно тангенсу угла наклона прямой, характеризующей зависимость изменения давления вдоль капилляра как функции отношения  $l/R$ . Оно равно угловому коэффициенту в уравнении, описывающем эту прямолинейную зависимость:  $\Delta P = a + b \cdot l/R$ . Величина  $\tau_c$  может быть



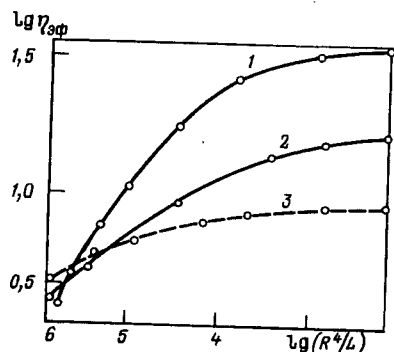


Рис. 4.9. Влияние геометрических размеров капилляров на  $\eta_{эф}$  некоторых растворов полимеров:

1 - 30%-й (мас.) раствор ХПВХ в ацетоне; 2 - 30%-й (мас.) раствор ХПВХ в ДМФ; 3 - 15%-й (мас.) раствор ПАН в ДМФ

также вычислена по значениям  $\Delta P_i$  на капиллярах различной длины при условии постоянства объемной скорости (расхода) жидкости:

$$\tau_c = (R/2)[(\Delta P_1 - \Delta P_2)/(l_1 - l_2)].$$

Существенная зависимость вязкостных свойств концентрированных растворов и расплавов полимеров от геометрических размеров капилляров (длины  $l$  и радиуса  $R$ ) иллюстрируется рис. 4.9.

Влияние этого фактора, а также входных эффектов на энергетический баланс процесса течения псевдопластичных жидкостей весьма существенно. Расход энергии (в  $10^{-7}$  Дж  $\cdot$  с $^{-1}$ ), необходимый для обеспечения постоянной объемной скорости (расхода)  $Q = 5,09 \cdot 10^{-10}$  м $^3$   $\cdot$  с $^{-1}$  при экструзии через капилляр диаметром 0,03 мм 8%-го раствора целлюлозы в реактиве Швейцера при 303 К, иллюстрируется следующими данными (при  $ID_T$ , равном 0,5 и 20):

Подведенная мощность, необходимая для стабильности $Q$ .....	0,5	20
Затраты: .....	150	1823
на формирование профиля скоростей .....	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$
на трение .....	43	1716
на изменение кинетической энергии .....	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$
на обратимую деформацию .....	107	107
в том числе:		
рассеяние энергии при релаксации напряжений .....	21,5	76,6
рассеяние энергии при выходе струи из капилляра ..	85,5	30,4

Таким образом, основными факторами, определяющими величину  $\Delta P$ , являются: потери на трение, возрастающие с увеличением длины трубы (капилляра)  $l$ , и потери на релаксацию

деформаций (и напряжений), также повышающиеся при увеличении  $l$ . На параметры течения полимеров в вязкотекучем состоянии влияют и "эффекты выхода". Типичной особенностью течения полимеров из капилляра является увеличение диаметра струи по сравнению с диаметром отверстия ("расширение струи").

#### 4.3.4. Выходные эффекты (эффекты Барруса и Вайссенберга)

При значительных деформациях упругих тел простой сдвиг сопровождается возникновением нормальных напряжений (см. гл. 3). Движение растворов и расплавов полимеров в капиллярах (трубах) также приводит к проявлению нормальных напряжений как в радиальном, так и в аксиальном направлениях (эффект Вайссенберга). При выходе струи за пределы капилляра нормальные напряжения диссипируют, и наблюдается расширение струи. Это явление получило название эффекта Барруса; оно характеризуется безразмерным параметром  $\zeta_1$  (рис. 4.10):

$$\zeta_1 = (D_c/D_T)(\rho_{T1}/\rho_{T2})^{1/3}, \quad (4.17)$$

где  $D_c$  - диаметр струи в месте ее наибольшего расширения;  $D_T$  - диаметр выходного отверстия капилляра (трубы);  $\rho_{T1}$  и  $\rho_{T2}$  - плотности жидкости при комнатной температуре и температуре жидкости соответственно.

Эффект Барруса обуславливается:

переходом профиля скоростей от параболического к плоскому (см. рис. 4.10);

влиянием изменения сил поверхностного натяжения на границе жидкость - материал капилляра и жидкость - воздух и смещением равновесия струя - капля, обусловленным минимизацией поверхностной энергии;

влиянием остаточных входных напряжений, не успевших полностью отрелаксировать за время течения по капилляру;

дезориентацией структурных элементов текущего полимера при прекращении действия сдвигового поля.

При пренебрежении влиянием на эффект Барруса сил поверхностного натяжения можно полагать, что

$$\zeta_0 = [(n+2)/(n+3)]^{1/2}. \quad (4.18)$$

Таким образом, по степени увеличения диаметра струи жидкости, экструдированной из капилляра, можно оценить индекс течения  $n$ .

Величина  $\zeta_0$  снижается при следующих условиях:

- уменьшении  $\eta_{эф}$  полимерной жидкости;
- увеличении длины капилляра;
- уменьшении градиента скорости сдвига;

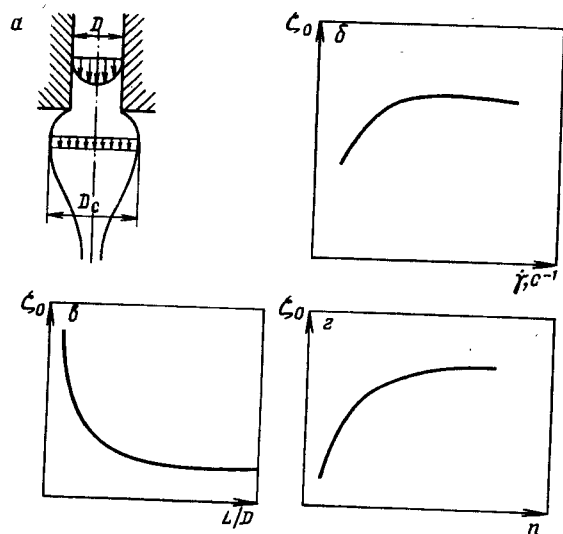


Рис. 4.10. Эффект Барруса:

*a* – изменение профиля скоростей при выходе жидкости из капилляра; *б* – влияние градиента скорости сдвига  $\dot{\gamma}$  на  $\zeta_0$ ; *в* – влияние геометрических размеров капилляра на  $\zeta_0$ ; *г* – зависимость  $\zeta_0$  от индекса течения *n*

увеличению вязкости среды, в которую экструдирована полимерная жидкость.

Средняя скорость движения струи, в которой полностью завершился процесс релаксации и выравнивания поля скоростей, может быть вычислена по формуле

$$\bar{V} = 4Q / (\zeta_0^2 \pi D_T^2) \quad (4.19)$$

В сдвиговом поле реализуются достаточно большие высокоэластические деформации, обуславливающие возникновение аксиальных растягивающих напряжений (эффект Вайссенберга). В условиях кругового течения, например в зазоре между коаксиальными цилиндрами, раствор или расплав полимера как бы растягивается силами, возникающими при появлении нормальных напряжений. Они противодействуют как силе тяжести, так и центростремительной силе (рис. 4.11).

Например, если раствор полимера или расплав помещены в зазор между двумя коаксиальными цилиндрами, причем внутренний цилиндр (или стержень) неподвижен, то при вращении внешнего цилиндра жидкость поднимается по стенкам внутреннего неподвижного цилиндра (см. рис. 4.11, *a*) или по неподвижному стержню (см. рис. 4.11, *б*). Она может собираться

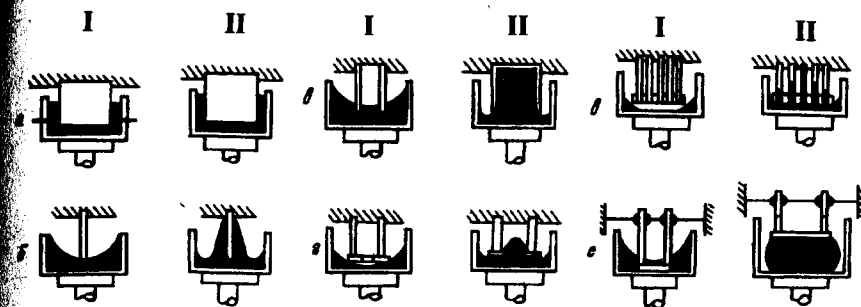


Рис. 4.11. Эффект Вайссенберга:

*I* – неньютоновские жидкости; *II* – ньютоновские жидкости. Пояснение в тексте

внутри неподвижной, открытой снизу трубы (см. рис. 4.11, *в*), подниматься по трубкам, вставленным в неподвижный диск (см. рис. 4.11, *д*), собираться под невращающимся диском, поднимая его (см. 4.11, *е*). Подобные эффекты отсутствуют при идентичных условиях деформирования ньютоновских жидкостей (см. рис. 4.11).

Естественно, что величина нормальных напряжений зависит от величины гидростатического давления, а нормальные напряжения проявляются только на периферии струи.

#### 4.3.5. Эластическая турбулентность

В процессе экструзии концентрированных растворов и расплавов волокнообразующих полимеров через капилляры (отверстия фильеры и пр.) наблюдаются не только расширение диаметра истекающей струи, но и другие изменения ее формы. При увеличении скорости сдвига струя теряет цилиндрическую форму, а на ее поверхности появляются шероховатости. Это явление обусловлено началом неустойчивой экструзии полимера, находящегося в вязкотекучем состоянии. В зависимости от интенсивности проявления этого эффекта используют различные термины.

Если такие поверхностные дефекты струи выражены слабо, то их определяют как “матовость”, “апельсиновая кожура”, “акулья кожа”. При возникновении достаточно отчетливых периодически проявляющихся дефектов говорят о “спирали”, “штопоре”, “винте”, “поверхности бамбука”. Очень резко вы-

раженную нестабильность потока определяют как “разрушение струи”, “дробление поверхности” струи и пр.

В соответствии с этими определениями различают четыре степени нестабильности истечения струи:

первая, характеризующаяся появлением матовости, вызванной возникновением макрошероховатости поверхности струи раствора или расплава полимера;

вторая, обусловленная появлением мелких периодических искажений в виде винтообразных, спиральных выступов на поверхности струи;

третья, определяемая возникновением крупных периодических искажений, сопровождающихся закручиванием струи в спираль;

четвертая, характеризующаяся дроблением на капли, распадом струи.

Нестабильность струи вызвана развитием в потоке больших эластических деформаций в результате периодических (пульсирующих) изменений в объемном расходе полимерной жидкости  $Q$  или ориентации структурных элементов текущего полимера в пристенных слоях, вследствие чего происходят уменьшение кинетической подвижности макромолекул и локальное проявление эффекта механического стеклования.

Структурные изменения в пристенном слое существенно отличаются от тех, которые происходят в процессе течения в основной массе струи. Возникающие напряжения могут приводить к периодическому проскальзыванию пристенных слоев, что влечет за собой проявление нестабильности потока. В большинстве случаев такая нестабильность проявляется по причине 5–6-кратной деформации, развивающейся в результате сдвига, и возникающих при этом нормальных напряжений. Необходимо отметить, что увеличение длины капилляра  $l$  ослабляет нестабильность процесса истечения концентрированных растворов и расплавов полимеров. Нарушение установившегося течения и профиля скоростей, которое выражается в искажении формы струи жидкости, вытекающей из капилляра, определяется как эффект “эластической турбулентности”. Область проявления эластической турбулентности соответствует увеличению эффективной скорости сдвига. Эта область смещается в сторону больших  $\tau$  и  $\dot{\gamma}$  при ослаблении входных эффектов, при удлинении капилляра, при снижении  $\eta_{эф}$ .

Область появления эластической турбулентности определяется:

1. Числом Вайссенберга  $R_W = \tau_r/8G$ , являющимся характеристикой отношения высокоэластических сил к силам вязкости и

служащим мерой обратимой деформации сдвига (здесь  $\tau_r$  – напряжение сдвига на стенке капилляра).

Величину высокоэластической деформации  $\epsilon_{вэ}$  (см. рис. 3.7) необходимо учитывать при анализе течения растворов и расплавов. С увеличением молекулярной массы полимера возрастает  $R_W$ :

$$20R_W\rho RT = \bar{M}_w \tau_r \quad (4.20)$$

где  $\rho$  – плотность полимера в вязкотекучем состоянии;  $R$  – универсальная газовая постоянная.

2. “Эластическим критерием Рейнольдса”, предложенным А. Малкиным и Г. Виноградовым:

$$Re_3 = \dot{\gamma} \eta / G = \tau / G = \epsilon_{об} \quad (4.21)$$

Распад струи жидкости начинается при  $Re_3 \geq 5$ . Так, неустойчивое истечение вискозы из капиллярных отверстий фильеры диаметром 0,07–0,08 мм наблюдается при  $\eta_0 \geq 30 \text{ Па} \cdot \text{с}$  и линейной скорости истечения более  $1 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ .

#### 4.4. ДЕЙСТВУЮЩИЙ ОБЪЕМ

При рассмотрении процесса течения концентрированных растворов и расплавов полимеров необходимо учитывать те же основные реологические факторы, что и для простых жидкостей, но с учетом ограничений, обусловленных гибкостью макромолекул, а также межмолекулярного взаимодействия между ними.

В соответствии с формулой Эйнштейна [см. уравнение (2.43)], вязкость жидкости обусловлена объемом растворенного (диспергированного) вещества  $\psi\phi$  (который может быть определен как “действующий объем”  $V_d^*$ ).

Ранее отмечалось, что критерием подвижности отдельной макромолекулы в приложенном силовом поле является кинетический сегмент. Для реализации возможности перемещения макромолекулы в концентрированном растворе или расплаве полимера должны возникать пустоты (“дырки”), объем которых соизмерим с объемом кинетического сегмента (см. рис. 2.4). Суммарный объем таких “дырок”, имеющих флуктуационную природу, составляет “свободный объем” жидкости,  $V_f$ . Очевидно, что величина свободного объема, необходимого для перемещения одиночной макромолекулы в жидкости, должна соответствовать действующему объему  $V_d^*$  кинетического сегмента.

Минимальный объем текущей жидкости, который подвергается сдвиговому усилию, соответствует объему, необходимому для обеспечения сегментального движения макромолекулы. Улучшение термодинамических свойств растворителя (в концентрированных растворах полимеров), а также повышение температуры обуславливают увеличение подвижности макромолекул (или же способствуют уменьшению среднестатистических размеров кинетического сегмента). Так как под влиянием сдвиговых усилий происходит не только относительное смещение слоев жидкости, но и вращение ее элементарных объемов (см. рис. 3.3), то взаимное расположение кинетических сегментов полимерных цепей изменяется. При достаточно больших  $\tau$  происходят распрямление макромолекул в потоке, а также их преимущественная ориентация вдоль его оси. Прекращение действия внешних сил обуславливает возвращение системы в первоначальное изотропное состояние в результате релаксационных процессов.

Выше отмечалось, что структура полимерных жидкостей (концентрированных растворов и расплавов полимеров) моделируется системой взаимодействующих агрегатов, пачек макромолекул, имеющих флуктуационный характер: под влиянием теплового движения полимерные цепи постоянно ассоциируются в более или менее упорядоченные флуктуирующие рои, которые в свою очередь под влиянием теплового движения распадаются.

Среднестатистический объем таких структурных образований в полимерной жидкости тем больше, чем хуже термодинамические качества растворителя, чем интенсивней межмолекулярное взаимодействие, чем меньше гибкость макромолекул, чем ниже температура системы.

Очевидно, что с увеличением размеров таких флуктуирующих надмолекулярных структур в полимерной жидкости возрастает их среднестатистический действующий объем  $V_d^*$ .

Среднестатистический действующий объем полимерной жидкости  $V_d^*$  может быть оценен по тангенсу угла наклона касательной к кривой  $\ln \eta_{эф}$  при выбранных  $\tau$  и  $T$  (рис. 4.12, а):

$$|V_d^*| = RT \left( \frac{\partial \ln \eta_{эф}}{\partial \tau} \right)_T \quad (4.22)$$

При приложении небольших напряжений сдвига  $\tau$  происходит соответствующая деформация элементарного среднестатистического объема жидкости, сопровождающаяся относительным

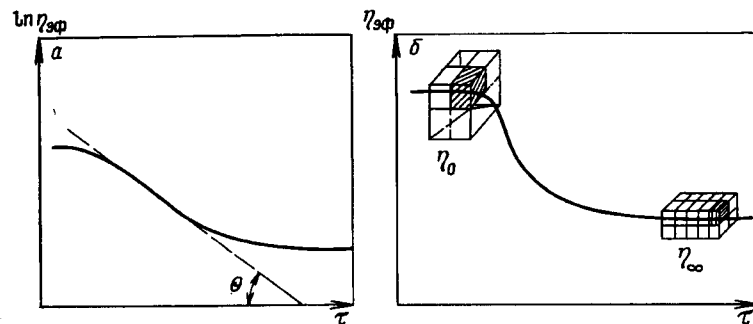


Рис. 4.12. Оценка действующего объема по зависимости  $\ln \eta_{эф} = f(\tau)$  для полимеров, находящихся в вязкотекучем состоянии в переходной области (а) и изменение  $V_d^*$  (б). Заштрихованный кубик – элементарный действующий объем

перемещением преимущественно надмолекулярных ассоциатов. Существенного разрушения элементов структуры концентрированных растворов (или расплавов) полимеров при этом не происходит.

При больших  $\tau$  начинается уменьшение  $V_d^*$ , обусловленное разрушением надмолекулярной структуры жидкости, характерной для состояния покоя. В результате деформирования и поворотов элементарных объемов жидкости в сдвиговом поле и нарушения равновесных сольватных слоев (в растворах полимеров) происходит уменьшение значений  $V_d^*$ , свидетельствующее о разукрупнении надмолекулярных структур, что приводит к снижению  $\eta_{эф}$  (см. рис. 4.12, б). С ростом  $\tau$  величина  $V_d^*$  снижается, а при достаточно больших напряжениях становится соизмеримой с  $V_d^*$  кинетического сегмента макромолекулы в потоке.

## 4.5. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ВЯЗКОСТЬ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ И РАСПЛАВОВ ПОЛИМЕРОВ

### 4.5.1. Концепция свободного объема по Эйрингу – Френкелю

Любая жидкость может быть рассмотрена как система, состоящая из отдельных частиц, каждая из которых движется в некотором объеме  $V_f$  в потенциальном поле, создаваемом соседними частицами. Очевидно, что  $V_f$  соответствует объему “дырки”, необходимой для движения частицы (рис. 4.13). Величина  $V_f$  называется “свободным объемом”. В простейшем случае кубической упаковки шарообразных частиц жидкости каждая из них находится на расстоянии  $V^{1/3}$  от центра соседней частицы при условии, что положение каждой из них является равновесным. Следовательно, перемещение любой частицы по любой нормальной координатной оси возможно на расстояние, равное  $2V^{1/3} - 2d$ , где  $d$  – диаметр частицы.

В связи с этим для перемещения частицы из одного равновесного состояния в другое под действием сдвигающей силы необходим свободный объем, составляющий

$$V_f = 8(V^{1/3} - d)^3,$$

или в общем виде

$$V_f = v(V^{1/3} - d)^3. \quad (4.23)$$

Таким образом, свободный объем  $V_f$  при любой температуре  $> 0$  К равен разности удельных объемов вещества при данной температуре ( $V_T$ ) и при 0 К ( $V_0$ ), т. е.

$$V_f = V_T - V_0.$$

Величина  $V_f$  может быть приближенно оценена из данных по скрытой теплоте парообразования жидкости, по отношению скоростей распространения звука в газе и в жидкости и другими методами.

Так, величину свободного объема  $V_f$  можно вычислить из результатов опытов по определению скорости распространения звука:

$$C = (V_m/V_f)^{1/3} (RT^{\kappa}/\bar{M}_c)^{1/2}; \quad (4.24)$$

здесь  $C$  – скорость звука,  $\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$ ;  $V_m$  – мольный объем полимерной жидкости,  $\text{м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ ;  $\kappa$  – показатель адиабаты, равный  $c_p/c_v$ , где  $c_p$  и  $c_v$  – теплоемкости жидкости при постоянном давлении и объеме соответственно;  $\bar{M}_c$  – масса сегмента макромолекулы;

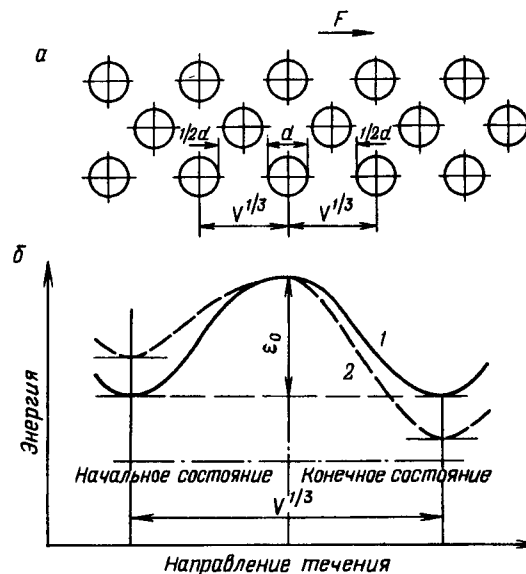


Рис. 4.13. Схема процесса течения:

а – структура идеальной жидкости ( $d$  – диаметр частицы жидкости,  $V^{1/3}$  – эффективное расстояние между центрами частиц, равное расстоянию между соседними положениями равновесия в процессе вязкого течения); б – барьер потенциальной энергии  $\epsilon_0$  (1 – в покое, 2 – при течении под действием силы  $F$ )

$$\kappa = 1 + [T(\alpha_T C)^2 / (J c_p)],$$

где  $T$  – температура, К;  $J$  – механический эквивалент тепла;  $\alpha_T$  – коэффициент термического расширения жидкости.

Суммарный свободный объем соответствует объему “дырок” в жидкостях. Согласно Эйрингу,

$$\eta = (h N_A / V_m) e^{\Delta E_p / RT}, \quad (4.25)$$

где  $h$  – постоянная Планка;  $V_m$  – мольный объем;  $N_A$  – число Авогадро;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $\Delta E_p$  – кажущаяся энергия активации вязкого течения.

Течение жидкости под влиянием приложенной силы  $F$  (эффект сдвига) может быть рассмотрено как некоторая последовательность перескоков частиц жидкости из одного положения равновесия в другое (см. рис. 4.13), для чего необходимо преодолеть потенциальный энергетический барьер высотой соответственно  $\epsilon_0$  для одной частицы и  $\Delta E_p$  – для одного моля частиц.

#### 4.5.2. Кажущаяся энергия активации вязкого течения

Согласно Дулитлу,

$$\ln \eta = \ln A' + B f_c^{-1},$$

где  $A'$  и  $B$  – постоянные.

Очевидно, что увеличение доли свободного объема  $f_c$  в расплаве или растворе полимера приводит к снижению вязкости. Увеличение  $f_c$  происходит при нагревании полимера, т. е. увеличение удельного (мольного) объема полимерного субстрата обусловлено в основном за счет  $f_c$ .

Аналогично уравнению (4.25), температурная зависимость эффективной вязкости описывается как экспоненциальная функция:

$$\eta = A \exp(\Delta E_p / RT), \quad (4.26)$$

где  $\Delta E_p$  – кажущаяся энергия активации вязкого течения;  $A$  – коэффициент, имеющий размерность вязкости и зависящий от молекулярной природы жидкости.

Величина  $\Delta E_p$  имеет смысл энергии активации процесса течения только при условии полной идентичности всех частиц по форме, размеру и другим характеристикам.

**Вопрос.** Применительно к полимерным системам  $\Delta E_p$  может быть определена как кажущаяся энергия активации вязкого течения. Почему?

**Ответ.** Величина  $\Delta E_p$  имеет строгий физический смысл лишь при условии идентичности всех частиц жидкости. Вместе с тем растворы и расплавы полимеров не являются в этом смысле однородными системами: частицы различаются по форме, размерам, а в случае растворов – и природой растворителя. Значение  $\Delta E_p$  для реальных растворов и расплавов представляет собой по существу температурный коэффициент вязкости полимерной системы, выраженный в тепловых единицах, и строгого физического смысла не имеет. Это предопределяет возможность описания  $\Delta E_p$  как кажущейся величины энергии активации процесса течения.

При сопоставлении уравнения (4.26) с уравнением Дулитла становится очевидным, что  $\Delta E_p = f(f_c^{-1})$ , т. е. кажущаяся энергия активации вязкого течения существенно зависит от доли свободного объема.

Если в некотором температурном диапазоне (30–50 град.) плотность раствора или расплава изменяется незначительно, то

$$\lg a_T = \frac{\Delta E_p}{2,303R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_c} \right). \quad (4.27)$$

Температурная зависимость  $\eta_{эф}$ , определенная  $\tau = \text{const}$ , или  $\dot{\gamma} = \text{const}$ , проявляется количественно различно. Значения  $\Delta E_p$  зависят от температурно-силовых условий определения.

Взаимосвязь между  $(\Delta E_p)_{\tau = \text{const}}$  и  $(\Delta E_p)_{\dot{\gamma} = \text{const}}$  была описана

Бестулан – Бергером:

$$\left( \frac{\partial \eta}{\partial T} \right)_{\tau} / \left( \frac{\partial \eta}{\partial T} \right)_{\dot{\gamma}} = 1 - \dot{\gamma} \left( \frac{\partial \eta}{\partial \tau} \right)_T.$$

Так как  $\partial \eta / \partial T = \Delta E_p$ , то

$$\frac{(\Delta E_p)_{\tau}}{(\Delta E_p)_{\dot{\gamma}}} = 1 - \dot{\gamma} \left( \frac{\partial \eta}{\partial \tau} \right)_T. \quad (4.28)$$

Отметим, что  $\partial \eta / \partial \tau = [(n-1)/n](\eta/\tau)$ . Таким образом, по отношению  $(\Delta E_p)_{\tau} / (\Delta E_p)_{\dot{\gamma}} = n^{-1}$  можно вычислить индекс течения  $n$ .

Для большинства растворов и расплавов полимеров переход от ньютоновского к неньютоновскому течению характеризуется отношением

$$1 \leq \frac{(\Delta E_p)_{\tau}}{(E_p)_{\dot{\gamma}}} \leq 3,5.$$

Определение  $\Delta E_p$  может быть проведено как графически, так и расчетными методами.

**Задача.** Вычислить  $\Delta E_p$  по результатам определения 12%-х растворов ПАН в ДМФ при небольших напряжениях сдвига ( $\tau = 5$  Па), если при 20 °С  $\eta_{эф,1} = 8,5$  Па·с, а при 50 °С  $\eta_{эф,2} = 5,3$  Па·с.

**Решение.** Определение  $\eta_{эф}$  при малых  $\tau$  позволяет с достаточной точностью оценить вязкость неразрушенной структуры полимерной жидкости  $\eta_0$ , так как  $\eta_{эф} \approx \eta_0$ . Полагая, что в области обратных температур  $T^{-1} = 293^{-1} \div 323^{-1}$  К изменение  $\ln \eta_{эф}$  линейно, получим

$$\Delta E_p \approx R \cdot 2,303 \lg(\eta_{эф,1}/\eta_{эф,2}) \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1}.$$

Поэтому

$$\Delta E_p \approx \frac{8,31 \cdot 2,303 \lg(8,5/5,3) 293 \cdot 323}{(323 - 293)} = 12,4 \text{ кДж/моль}.$$

Это значение кажущейся энергии активации соответствует снижению  $\eta_{эф} \approx \eta_0$  в 1,6 раза при повышении температуры на 30 град.

Графический способ определения  $\Delta E_p$  иллюстрируется рис. 4.14.

Рассматривая вязкое течение полимерных жидкостей как активационный процесс, можно записать

$$\text{для изобарных условий} \quad \left( \frac{\partial \ln \eta}{\partial T} \right)_p = - \frac{\Delta E_p}{RT^2};$$

$$\text{для изохорных условий} \quad \left( \frac{\partial \ln \eta}{\partial T} \right)_v = - \frac{\Delta E_v}{RT^2}.$$

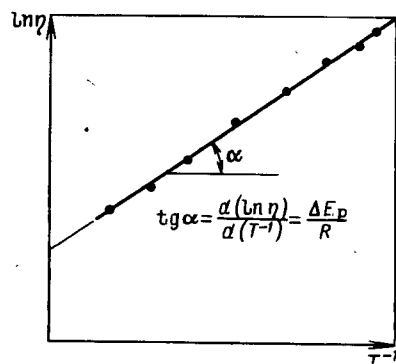


Рис. 4.14. Графический способ определения кажущейся энергии активации вязкого течения

Для характеристики интенсивности межмолекулярного взаимодействия в текущем полимере существенный интерес представляет  $\Delta E_v$ . Однако оценить эту величину прямым экспериментом не представляется возможным. Б. Геллером было показано, что значения  $\Delta E_v$  могут

быть вычислены из соответствующих величин  $\Delta E_p$ :

$$\Delta E_v = \Delta E_p - P_i V_d^* \quad (4.29)$$

Здесь  $P_i$  – внутреннее давление, определяемое по формуле

$$P_i \approx T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v,$$

где  $P$  – внешнее (гидростатическое) давление;  $V_d^*$  – действующий объем.

Таким образом, определяя значения  $\Delta E_p$ ,  $P_i$  и  $V_d^*$ , можно перейти к оценке интенсивности межмолекулярного взаимодействия и среднестатистических размеров действующего объема в растворах и расплавах полимеров. Течение – это релаксационный процесс. Температурная зависимость вязкости описывается также уравнением ВЛФ [см. уравнение (3.21)]:

$$\lg \frac{\eta}{\eta_c} = - \frac{C_1(T - T_c)}{C_2 + (T - T_c)}$$

При  $T_c$  наибольшая ньютоновская вязкость аморфных полимеров близка к некоторой стабильной величине:  $\eta \approx 10^{12}$  Па · с. Повышение гидростатического давления  $P$  обуславливает снижение  $f_c$  расплавов полимеров и ведет к возрастанию  $\eta_0$  (табл. 4.2).

В табл. 4.3 приведены значения  $\Delta E_p$  расплавов ряда волокнообразующих полимеров.

Если учесть, что прочность химической связи –С–С– составляет 260–350 кДж/моль, то очевидно, что с увеличением жесткости макромолекул (рис. 4.15) возрастание  $\Delta E_p$  может привести к термическому распаду полимерных цепей при достаточно высоких температурах. Действительно, триацетат целлюлозы может

Таблица 4.2. Влияние внешнего давления на  $\eta_0$  расплавов некоторых волокнообразующих полимеров

Полимер	Температура расплава, К	Значения $\eta_0$ , Па · с, при давлении $P$ , Мпа				
		0,1	35	70	105	140
Полиэтилен высокой плотности	443	400	480	640	800	950
Полипропилен	463	30	54	90	150	260
Поликарбонат диметилди( <i>n</i> -фенилол)метан	530	5	10	25	50	170
Полисульфид ди( <i>n</i> -фенилол)диоксид	573	60	240	1900	13000	54000

Таблица 4.3. Кажущаяся энергия активации вязкого течения расплавов ( $\Delta E_p$ ) волокнообразующих полимеров

Полимер	Температурный интервал, К	$\Delta E_p$ , кДж/моль
Полиэтилен высокой плотности	440–550	25–30
Полипропилен	480–560	45–75
Поливинилхлорид	425–490	105–205
Поликапроамид	543–553	62–68
Полигексаметиленадипамид	543–553	64–80
Полиэтилентерефталат	543–573	65–86
Триацетат целлюлозы	533–553	250–280

находиться в расплавленном состоянии (даже при условии достаточно полного удаления кислорода) лишь несколько секунд. Температурная зависимость вязкости ПЭТФ может быть описана следующим соотношением:

$$\lg a_T = \lg(\eta_T/\eta_c) = 900(T_H - T) \{ [51,5 + (T - T_c)] \times \\ \times (51,6 + T_H + T_c) \}^{-1}.$$

Температурный коэффициент вязкости (кажущаяся энергия активации вязкого течения) расплавов волокнообразующих полимеров существенно зависит от степени аномалии вязкостных свойств: с уменьшением доли эластической деформации в процессе сдвигового течения снижаются значения  $\Delta E_p$ . Так, для расплавов ПКА в области температур 543–553 К величина  $\Delta E_p = 63 \div 64$  кДж/моль, а в диапазоне 553–573 К она возрастает до 120–125 кДж/моль, т.е. почти вдвое. С увеличением молекулярной массы полимера значения  $\Delta E_p$  существенно изменяются (рис. 4.16, а).

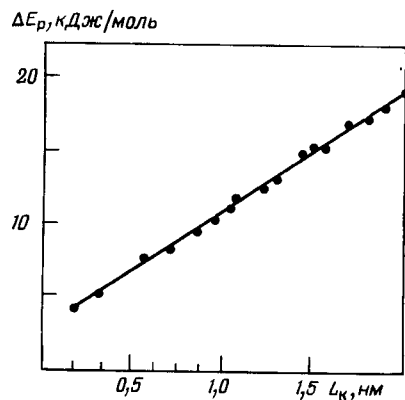
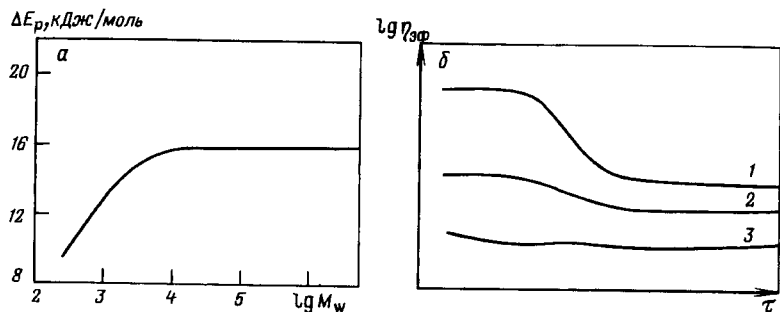


Рис. 4.15. Влияние термодинамической гибкости макромолекул ( $L_k$  – статистический сегмент Куна) на энергию активации вязкого течения полимеров  $\Delta E_p$

Рис. 4.16. Температурная зависимость вязкости растворов и расплавов полимеров:

*a* – влияние молекулярной массы на кажущуюся энергию активации вязкого течения; *b* – влияние температуры концентрированного раствора полимера на процесс течения ( $\bar{M}_w = \text{const}; T_1 < T_2 < T_3$ )



**Вопрос.** Объясните причину увеличения  $\Delta E_p$  при повышении жесткости линейных макромолекул.

**Ответ.** Уменьшение эффективной вязкости полимеров, находящихся в вязкотекучем состоянии, при повышении температуры происходит тем интенсивнее, чем более жестки макромолекулы. Для реализации элементарного акта течения (сдвига, перескока сегмента из одного равновесного состояния в другое) требуется затратить тем больше энергии, чем больше действующий объем сегмента. Этим определяется близкая к прямой пропорциональности зависимость  $\Delta E_p = f(L_k)$ , где  $L_k$  – длина сегмента Куна.

Температурная зависимость вязкости концентрированных растворов полимеров (рис. 4.16, б) определяется физико-химическими свойствами системы полимер – растворитель (в частности, термодинамическим качеством растворителя, концентрацией полимера, гибкостью макромолекул), а также напряжением сдвига  $\tau$  (табл. 4.4).

С ростом напряжений сдвига  $\tau$  происходит асимптотическое снижение  $\Delta E_p$ . Ухудшение термодинамического качества раство-

Таблица 4.4. Кажущаяся энергия активации вязкого течения  $\Delta E_p$  при различных напряжениях сдвига  $\tau$  концентрированных растворов волокнообразующих полимеров

Напряжение сдвига $\tau$ , Па	$\Delta E_p$ полимера, кДж/моль			
	хлорированный поливинилхлорид (ХПВХ), 64% С1*		полиакрилонитрил (ПАН)**	
	в ацетоне	в ДМФ	в ДМФ	в 51,5%-м водном растворе NaCNS
0	15,1	13,1	14,8	24,1
100	14,7	10,3	12,1	23,2
500	10,2	8,5	10,6	15,7
1000	7,6	5,7	10,1	15,2
5000	5,8	4,8	9,5	14,1
10000	5,6	4,3	7,3	12,6
50000	5,7	4,2	7,8	12,3

\* Концентрация раствора полимера – 30% (мас.).

\*\* Концентрация раствора полимера – 15% (мас.).

рителя, повышение термодинамической жесткости макромолекул волокнообразующих полимеров, обуславливая возрастание  $\Delta E_p$ , приводит к увеличению значений  $\tau$ , при которых  $\Delta E_p$  приобретают постоянные значения.

По мере увеличения температуры аномалия вязкостных свойств ослабевает. Изменение аномалии вязкостных свойств жидкостей можно оценить различными методами:

1. Сопоставляя реограммы полимерной жидкости при различных температурах. Определяя по формуле (4.12)  $\kappa_2$  при температуре  $T_2$  и  $\kappa_1$  – при  $T_1$ , где  $T_2 > T_1$ , вычислить степень структурирования, равную

$$S_a = \kappa_1 / \kappa_2.$$

2. По различию в температурных коэффициентах вязкости. Если при одинаковом повышении температуры  $\eta_0$  снижается в меньшей степени, то аномалия вязкостных свойств такой полимерной жидкости ниже.



#### 4.6. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ПОЛИМЕРА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО КАЧЕСТВА РАСТВОРИТЕЛЯ НА ВЯЗКОСТЬ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

В гл. 2 отмечалось, что смещение линейного или разветвленного полимера с низкомолекулярной жидкостью может привести либо к растворению, либо к образованию коллоидной системы – в зависимости от достигаемой степени дисперсности. При достижении молекулярной степени дисперсности образуются истинные растворы, для которых характерны самопроизвольность образования, равновесность, гомогенность, стабильность.

Системы полимер – растворитель, концентрация полимера в которых такова, что взаимодействием между растворенными макромолекулами можно пренебречь, называются разбавленными растворами. Концентрационной границей является величина  $[\eta]^{-1}$ . Макромолекулы в разбавленном растворе представляют собой более или менее анизотропные по форме статистические клубки, способные удерживать в результате сольватации или иммобилизации некоторое количество молекул растворителя. Свободное движение таких молекулярных клубков может быть уподоблено движению сферической частицы, радиус которой соответствует большой полуоси гипотетического эллипсоида вращения, а объем ее равен объему статистического клубка. Вязкость таких растворов описывается уравнением Эйнштейна [см. уравнение (2.43)]. Однако асимметрия молекулярных клубков является причиной проявления аномалии вязкостных свойств даже в разбавленных растворах синтетических и природных полимеров вследствие ориентации таких частиц в потоке при достаточно больших  $\tau$ , а также из-за гидродинамического взаимодействия. При небольших и средних  $\tau$  разбавленные растворы полимеров являются ньютоновскими жидкостями.

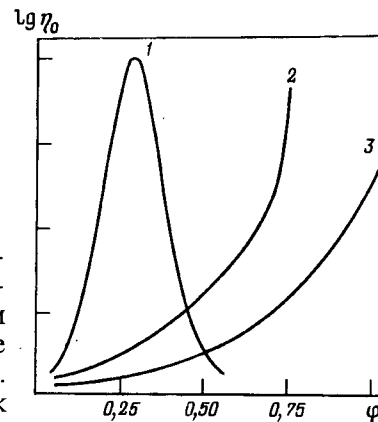
Растворы полимеров, в которых отсутствует линейность концентрационной зависимости вязкости, называются концентрированными.

**Вопрос.** Какими структурными и термодинамическими факторами объясняется резкое увеличение вязкости концентрированных растворов с повышением концентрации полимера?

**Ответ.** Увеличение концентрации полимера приводит к возрастанию вязкости растворов полимеров в тем большей степени, чем: хуже термодинамическое качество растворителя; больше молекулярная масса полимера; шире молекулярно-массовое распределение (при  $M_w = \text{const}$ ); жестче полимерные цепи; ниже температура раствора.

рис. 4.17. Влияние концентрации полимеров ( $\phi$  – объемная доля полимера) на эффективную вязкость концентрированных растворов полимеров:

1 – жесткоцепные полимеры ( $f_0 < 0,63$ ); 2 – полужесткоцепные полимеры; 3 – гибкоцепные полимеры ( $f_0 \gg 0,63$ )



Следует отметить неопределенность понятия “концентрированный раствор полимера”, тем более что граничное условие  $C_k \approx [\eta]^{-1}$  тоже приблизительно. Например, Дж.Ферри относит к концентрированным также раство-

ры полимеров, в которых отношение вязкости раствора к вязкости растворителя, т.е.  $\eta_{\text{отн}}$ , больше 100. В зависимости от термодинамической гибкости макромолекул область перехода от разбавленных к концентрированным растворам составляет от долей % (мас.) – для жесткоцепных до 8–10% (мас.) – для гибкоцепных полимеров.

Условно принимают, что к среднеконцентрированным растворам можно отнести растворы, содержащие до 0,3 объемных долей полимера, с большим содержанием полимера – к высококонцентрированным. Влияние концентрации полимеров на вязкость неразрушенной структуры растворов полимеров различной гибкости иллюстрируется рис. 4.17. Возрастание  $\eta_0$  при увеличении концентрации происходит тем интенсивней, чем более жестки макромолекулы.

Концентрационная зависимость  $\eta_0$  существенно зависит от доли свободного объема системы. Согласно Фуджите – Касимото,

$$-(\ln a_c)^{-1} = f(T, \phi_1^*) + \frac{f(T, \phi_1^*)}{\beta'(T)} \frac{1}{\phi - \phi^*}, \quad (4.30)$$

где

$$a_c = \frac{\eta(T, \phi_1)(1 - \phi_1^*)}{\eta(T, \phi_1^*)(1 - \phi_1)}$$

здесь  $\eta(T, \phi_1)$  и  $\eta(T, \phi_1^*)$  – вязкость растворов с объемными долями растворителя  $\phi_1 = 1 - \phi$  и  $\phi_1^*$  при температуре  $T$ , причем второй раствор ( $\phi_1^*$ ) выбран в качестве стандартного;  $f(T, \phi_1^*)$  – доля свободного объема стандартного раствора;  $\beta'(T)$  – функция взаимодействия полимера с растворителем.

**Задача.** Проведите оценку постоянных величин в уравнении Фуджиты – Касимото.

**Решение.** Уравнение (4.30) описывается уравнением прямой в координатах  $(\ln a_c)^{-1} - (\varphi_1 - \varphi_1^*)^{-1}$ , отсекающей на оси  $(\ln a_c)^{-1}$  отрезок, равный  $f(T, \varphi_1^*)$ , и образующей с осью  $(\varphi_1 - \varphi_1^*)^{-1}$  угол, тангенс которого равен  $[\beta'(T)]^{-1}$ .

Пусть  $\varphi_1^* = 0$ , т.е. принимаем, что в качестве стандартного раствора выбран сам полимер. Поэтому, используя уравнение (4.30), можно оценить основные параметры уравнения состояния растворов полимера. Это уравнение справедливо для  $\varphi_1 > 0,5$ .

Зависимость  $\eta = f(C)$  или  $\eta = f(\varphi_2)$  описывается также уравнением Келли – Бики

$$\lg \eta \cdot B_s^{-1} = 4 \lg \rho \{ \varphi_2 [0,025 + 4,8 \cdot 10^{-4} (T - T_c)] + (1 - \varphi_2) [0,025 + \alpha_T (T - T_c')] \}, \quad (4.31)$$

где  $\varphi_2$  – объемная доля полимера в растворе;  $B_s$  – параметр, включающий молекулярную массу полимера;  $\rho$  – плотность раствора;  $T$  – температура раствора;  $T_c$  и  $T_c'$  – температуры стеклования полимера в твердом состоянии и в растворе соответственно;  $\alpha_T$  – температурный коэффициент свободного объема  $V_f$ .

Для полимеров обычно принимают  $\alpha_T = 4,8 \cdot 10^{-4}$  град., т.е.  $f = 0,025 + 4,8 \cdot 10^{-4} (T - T_c)$ , так как  $f = f_c = 0,025$  при  $T_c$ .

Для раствора  $f_c = 0,025 + \alpha_T (T - T_c)$ , причем  $\alpha_T \approx 10^{-3}$  град $^{-1}$ .

Концентрационная зависимость вязкости растворов полимеров в первом приближении может быть описана следующими соотношениями:

по Я.Френкелю –

$$\lg \eta_0 = A + BC^{1/2}; \quad (4.32)$$

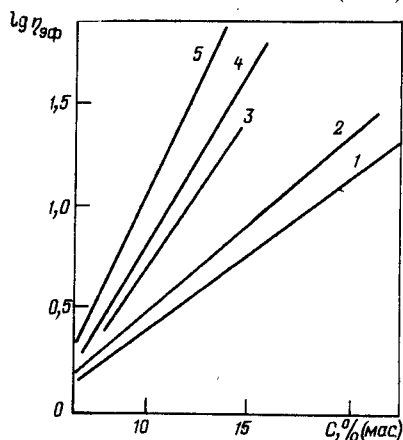
по С.Папкову –

$$\lg(\lg \eta_0) = A + B \lg C, \quad (4.33)$$

где  $A$  и  $B$  – постоянные для данной системы полимер – растворитель;  $C$  – концентрация полимера (по массе).

**Рис. 4.18.** Влияние природы растворителя на эффективную вязкость  $\eta_{эф}$  концентрированных растворов полиакрилонитрила ( $C$  – концентрация полимера) при 298 К и  $\tau = 5$  Па. Растворители:

1 – диметилформамид; 2 – диметилсульфоксид; 3 – 90%-й водный раствор этиленкарбоната; 4 – 51,5%-й водный раствор NaCNS; 5 – 60%-й водный раствор  $ZnCl_2$



Для ряда волокнообразующих полимеров (ХПВХ, ПАН, АЦ) может быть принято полулогарифмическое соотношение в области средних концентраций:

$$\lg \eta_0 = A + BC. \quad (4.34)$$

В этом случае значения постоянных  $A$  и  $B$  существенно зависят от термодинамического качества растворителя (рис. 4.18): его ухудшение обуславливает более резкое увеличение  $\eta_0$ . Эти результаты свидетельствуют о том, что вязкость изоконцентрированных растворов тем ниже, чем лучше термодинамические качества растворителя. Очевидно, что уравнения (4.33) и (4.34) описывают соответствующие прямолинейные зависимости, что позволяет проводить расчетную оценку вязкостных свойств при различных концентрациях полимеров.

#### 4.7. ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ, РАЗВЕТВЛЕННОСТИ МАКРОМОЛЕКУЛ И ПОЛИДИСПЕРСНОСТИ НА ЭФФЕКТИВНУЮ ВЯЗКОСТЬ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ И РАСПЛАВОВ ПОЛИМЕРОВ

При обсуждении концентрационной зависимости эффективной вязкости растворов полимеров уже отмечалось существенное влияние молекулярной массы на реологические характеристики. Они могут быть описаны в первом приближении в соответствии с эмпирическим правилом А.Малкина и Г.Виноградова “логарифмической аддитивности” вклада каждого из перечисленных факторов, т.е.

$$\eta_{эф} = f(T, \bar{M}_w, \tau, \dot{\gamma} \dots) = f_1(T) f_2(\bar{M}_w) f_3(\tau) f_4(\dot{\gamma}) \dots$$

При измерении вязкости при  $\tau \rightarrow 0$  значения  $\eta_{эф} \rightarrow \eta_0$ . Поэтому наибольшая ньютоновская вязкость (вязкость неразрушенной структуры) расплавов полимеров определяется как функция молекулярной массы при  $T = \text{const}$ . Для многих волокнообразующих полимеров справедливо соотношение

$$\eta_0 = K_0 \bar{M}_w^\omega, \quad (4.35)$$

где  $K_0$  и  $\omega$  – постоянные, значения которых приведены в табл. 4.5.

Следует отметить, что возрастание  $\eta_0$  при увеличении  $\bar{M}_w$  происходит неравномерно (рис. 4.19).

Таблица 4.5. Значения параметров уравнения (4.35)

Полимер	T, К	-lg K <sub>0</sub>	ω	Диапазон $\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$
Полиэтилен высокой плотности	423	10,42	3,52	6,1-102,0
Полипропилен	513	10,63	3,52	81,0-203,0
Поликапроамид	523	6,01	2,83	17,0-25,0
Полигексаметиленадипамид	533	5,97	3,37	18,0-22,0
Полиэтилентерефталат	573	10,27	3,42	22,0-27,4

На участке I эта зависимость проявляется слабее, нежели на участке II. Переходная область  $\bar{M}_k$  смещается к большим величинам  $\bar{M}_w$  по мере роста термодинамической гибкости макромолекул. Согласно Г.Шурцу и А.Малкину,

$$\lg \eta_0 = \lg K_0 + (3,40 \div 3,45) \lg \bar{M}_w. \quad (4.36)$$

Это уравнение справедливо как для расплавов, так и для концентрированных растворов полимеров.

**Вопрос.** Во сколько раз возрастет вязкость расплава полиэтилентерефталата при 280 °С, если молекулярная масса полимера увеличится в 2 раза?

**Ответ.** Согласно уравнению (4.35), увеличение  $\bar{M}_w$  в два раза приводит к возрастанию  $\eta_0$  в  $2^{3,4} = 10,3$  раза.

Такая интенсивная зависимость  $\eta_0 = f(\bar{M}_w)$  обуславливает необходимость ограничения молекулярной массы волокнообразующих полимеров. Несмотря на существенное улучшение физико-механических свойств полимерных материалов (нитей, пленок и др.) при увеличении  $\bar{M}_w$ , возрастание  $\eta_0$  расплавов полимеров делает затруднительной или невозможной их переработку.

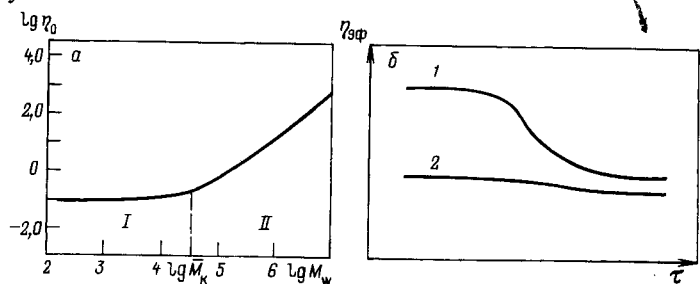


Рис. 4.19. Влияние молекулярной массы  $\bar{M}_w$  на  $\eta_0$  и аномалию вязкостных свойств:

а - влияние  $\bar{M}_w$  на  $\eta_0$  полиэтилена при 200°С (области I и II - см. текст); б - реограмма расплавов полиакрамоида при 260°С и  $\bar{M}_w$ , равном  $3,5 \cdot 10^4$  (1) и  $1,8 \cdot 10^4$  (2)

Зависимость вязкости концентрированных растворов полимеров от концентрации и молекулярной массы может быть выражена различными соотношениями: уравнением Келли - Бики (4.31), уравнением Трайбера - Рэнетрема (для характеристики вязкости растворов ксантогената целлюлозы в водных растворах едкого натра - вискозы):

$$12,38\eta_c/\eta_p = (K_p \bar{M}_w C/8 + 1)^8, \quad (4.37)$$

где  $K_p = 35 \cdot 10^{-6}$ ;  $\eta_c$  - вязкость вискозы "по шарик", т.е. время падения стального шарика диаметром 3 мм через вискозу на пути 20 см;  $C$  - концентрация водных растворов едкого натра.

Ниже приведены значения  $\eta_p$  для некоторых значений  $C$ .

C, % (мас.)	4	5	6	7	8
$\eta_p \cdot 10^3$ Па·с	1,234	1,309	1,396	1,490	1,595

При увеличении  $\bar{M}_w > \bar{M}_k$  (см. рис. 4.19) расплавы и концентрированные растворы полимеров в процессе течения начинают проявлять аномалию вязкостных свойств, возрастающую при повышении  $\bar{M}_w$ .

**Вопрос.** Во сколько раз изменится вязкость вискозы, если концентрация ее по α-целлюлозе будет увеличена с 7,5 до 9,0% (мас.), а содержание в ней NaOH - с 6 до 7% (мас.)? Степень полимеризации  $\bar{P}$  целлюлозы равна 500.

**Ответ.** В соответствии с уравнением (4.37) имеем

$$\eta_c = [(K_p \bar{M}_w C/8) + 1]^8 (\eta_p/12,38);$$

$$\bar{M}_w = \bar{P} m_0 = 500 \cdot 162,$$

где  $m_0$  - молекулярная масса элементарного звена целлюлозы.

Сравним  $\eta_c$  второго раствора с  $\eta_c$  первого:

$$\frac{\eta_c}{\eta_c} = \frac{[(35 \cdot 10^{-6} \cdot 162 \cdot 500 \cdot 9/8) + 1]^8 (1,490 \cdot 10^{-3} / 12,38)}{[(35 \cdot 10^{-6} \cdot 162 \cdot 500 \cdot 7,5/8) + 1]^8 (1,396 \cdot 10^{-3} / 12,38)} \approx 4.$$

Таким образом, вязкость вискозы при увеличении концентрации по α-целлюлозе и небольшом изменении содержания щелочи может возрасти в 4 раза, что необходимо учитывать, принимая технологические решения.

С увеличением молекулярной массы полимера возрастает аномалия вязкостных свойств жидкостей. Изменение степени структурирования (аномалии вязкостных свойств) при изменении молекулярной массы полимера можно оценить следующими методами:

сопоставляя реограммы полимерных жидкостей в изотермических условиях. Мерой степени структурирования будет  $S_1 = \kappa_1/\kappa_2$ , где  $\kappa_1$  и  $\kappa_2$  - степени разрушения структуры для полимерных жидкостей с большей и меньшей молекулярными массами соответственно [см. уравнение (4.12)];

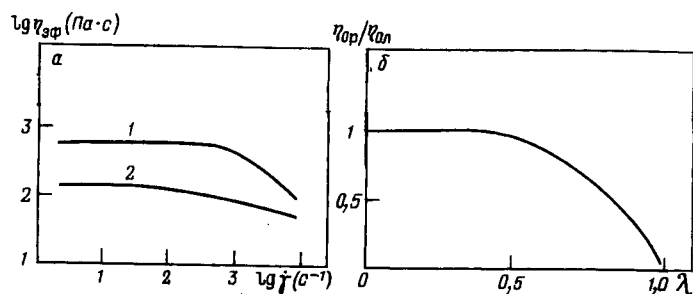


Рис. 4.20. Влияние разветвленности макромолекул  $\lambda$  полиэтилентерефталата на реологические свойства его расплавов; температура  $280^\circ\text{C}$ ;  $[\eta] = 0,64$  в смеси фенол-тетрахлорэтан (6 : 4) при  $25^\circ\text{C}$ :

*a* – реограмма разветвленного (1) и линейного (2) полимеров; *b* – отношение наибольших ньютоновских вязкостей расплавов разветвленного ( $\eta_{0p}$ ) и линейного ( $\eta_{0л}$ ) полиэтилентерефталата

сопоставляя отношения эффективных вязкостей полимерной жидкости в изотермических условиях при малых  $\tau$ , т.е.  $\eta_0$ , к молекулярным массам полимера (определяемым значениями  $[\eta]$ ,  $\eta_{уд}$  или другими вязкостными характеристиками разбавленных растворов полимеров), т.е.  $S_2 = (\eta'_0 / \eta'_{уд}) : (\eta''_0 / \eta''_{уд})$ . При достаточно высоких  $\tau$  значения  $\eta_{эф} = \eta_\infty$  оказываются практически линейно зависящими от  $\bar{M}_w$ .

Разветвленность макромолекул влияет на  $\eta_0$  и на величину аномалии вязкостных свойств. При одинаковых значениях  $\bar{M}_w$  значения  $\eta_0$  концентрированных растворов (или расплавов) разветвленных полимеров оказываются меньшими, чем линейных. В некоторых случаях эти различия достигают десятичного порядка. У разветвленных полимеров увеличение  $\eta_0$  при повышении  $\bar{M}_w$  происходит в большей мере, чем у линейных. С увеличением  $\tau$  и  $\dot{\gamma}$  влияние разветвленности на  $\eta_{эф}$  ослабевает и при достаточно больших их значениях становится пренебрежимо малым.

При идентичных значениях  $\tau$  значения  $\Delta E_p$  увеличиваются по мере роста разветвленности макромолекул. Например, для линейного полиэтилентерефталата  $\Delta E_p = 65 \div 86$  кДж/моль, а для разветвленного полимера той же молекулярной массы ( $\bar{M}_w = 27 \cdot 10^3$ )  $\Delta E_p = 77 \div 92$  кДж/моль.

Реограммы расплавов линейного и разветвленного ПЭТФ приведены на рис. 4.20, *a*. Согласно Аджролди, эффективная вязкость  $\eta_{эф}$  и степень разветвленности (индекс разветвленности макромолекул)  $\lambda$  связаны соотношением

$$\eta_{0p}/\eta_{0л} = (1 - \lambda)^{3,5} f(\lambda) / [f(\lambda_0)]^{3,5}. \quad (4.38)$$

Здесь

$$f(\lambda) = \int_0^\infty g(x) x W(x) dx,$$

где  $x$  – степень полимеризации;  $W(x)$  – массовая доля фракции со степенью полимеризации  $x$ ;  $g(x)$  – параметр Зимма – Штокмайера, обусловленный разветвленностью макромолекул.

Индекс  $\lambda_0$  относится к линейному полимеру.

Зависимость отношения наибольших ньютоновских вязкостей расплавов разветвленного и линейного ПЭТФ от степени разветвленности приведена на рис. 4.20, *b*.

Влияние полидисперсности полимеров (молекулярно-массового распределения – ММР) на реологические свойства полимерных жидкостей существенно. Это обусловлено тем, что аномалия вязкостных свойств по сути своей – релаксационный эффект. Расширение ММР волокнообразующих полимеров обуславливает усиление аномалии вязкостных свойств. Как отмечалось ранее, аномалия вязкостных свойств растворов и расплавов полимеров определяется несколькими факторами:

протеканием релаксационных процессов, вызванных тепловым движением структурных единиц: от кинетического сегмента до флуктуационных образований (пачек, ассоциатов полимерных цепей); скорость протекания этих процессов определяется жесткостью макромолекул и интенсивностью межмолекулярных взаимодействий;

асимметрией структурных образований в жидкости;

большими обратимыми деформациями, обусловленными высокоэластической составляющей  $\epsilon_{вэ}$ .

С увеличением  $\bar{M}_w$ , а также с повышением сегментальной подвижности макромолекул высокоэластичность системы возрастает. Вследствие этого наличие высокомолекулярных фракций в полимере при увеличении  $\tau$  и  $\dot{\gamma}$  приводит к заметному проявлению эффектов, обусловленных большими (более 100%) высокоэластическими деформациями, т.е. эффектов Барруса и Вайссенберга. По мере повышения  $\tau$  и  $\dot{\gamma}$  высокоэластичность проявляется у фракций с меньшей молекулярной массой. Связь

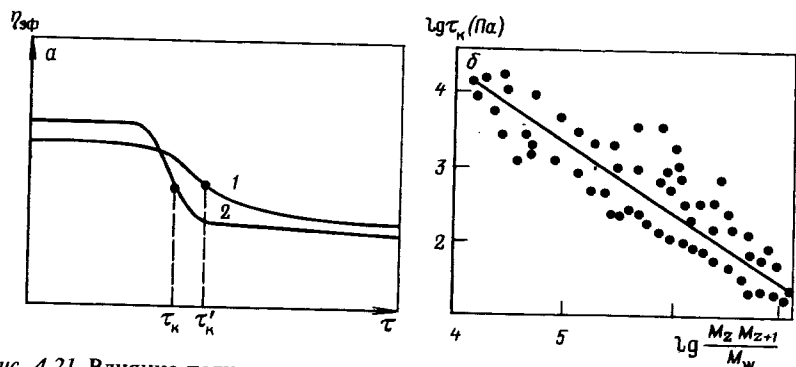


Рис. 4.21. Влияние полидисперсности волокнообразующих полимеров на реологические свойства их растворов и расплавов:

а - реограммы эквипонцентрированных растворов полимеров с узким (1) и широким (2) молекулярно-массовым распределением; б - влияние полидисперсности на критическое напряжение сдвига  $\tau_k$

между формой реограммы и полидисперсностью иллюстрируется уравнением С.Мидлмана

$$\eta_{эф} = (\bar{M}_w \bar{M}_n)^{-1} \int_0^{\infty} M^2 F[\dot{\gamma}, \theta(M_i)] f(M_i) dM_i, \quad (4.39)$$

где  $F[\dot{\gamma}, \theta(M_i)]$  - функция, описывающая влияние скорости сдвига на вязкость монодисперсного полимера с молекулярной массой  $M_i$ ;  $\theta(M_i)$  - параметр, зависящий от молекулярной массы, имеющий физический смысл характерного времени релаксации.

Для монодисперсного полимера

$$\theta = 12\eta_0 M_i^{3/4} / (\pi^2 \rho RT) \text{ и } F[\dot{\gamma}, \theta(M)] = \eta_{эф} / \eta_0.$$

Вклад каждой фракции полимера в  $\eta_{эф}$  пропорционален  $f(M_i) dM_i$  (см. гл.1).

Вместе с тем форма реограмм может характеризоваться напряжением, при котором начинает проявляться аномалия вязкостных свойств -  $\tau_k$ .

Важной характеристикой реограмм является наряду с величинами  $\eta_0$  и  $\eta$  крутизна переходной области *AZB* (см. рис. 4.2). Мерой ее является тангенс угла наклона касательной в точке перегиба *Z*, т.е. значение  $d\eta_{эф}/d\dot{\gamma}$ .

Напряжение, которому соответствует положение точки перегиба реограммы, называется критическим:  $\tau_k$ .

При одинаковых средних молекулярных массах полимеров увеличение полидисперсности приводит к более резкому прояв-

лению аномалии вязкостных свойств (рис. 4.21, а). Если принять за меру полидисперсности величину  $\bar{M}_z \bar{M}_{z+1} / \bar{M}_w$ , то по мере увеличения полидисперсности точка перегиба реограммы ( $\tau_k$ ) смещается в сторону меньших значений  $\tau$  (см. рис. 4.21, б). Для расплавов линейных полиэтиленов было показано, что

$$\partial(\lg \eta_{эф}) / \partial(\lg \tau) = 1,0 - 0,78 \bar{M}_w / \bar{M}_n.$$

Влияние полидисперсности волокнообразующих полимеров на  $\eta_{эф}$  проявляется лишь в области сравнительно малых  $\tau$ , а также в переходной области. При достаточно больших  $\tau$  и  $\dot{\gamma}$  значения  $\eta_{эф}$  определяются преимущественно  $\bar{M}_w$ . При одинаковых средних молекулярных массах полимеров значения  $\eta_{эф}$  одинаковы.

#### 4.8. ОБОБЩЕННАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ВЯЗКОСТНЫХ СВОЙСТВ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ И РАСПЛАВОВ ПОЛИМЕРОВ

Влияние на  $\eta_{эф}$  большого числа физико-химических и энергетических факторов позволяет получать весьма важную информацию об их влиянии на гидродинамику процессов течения. Однако при этом осложняется использование гидродинамических параметров для инженерных расчетов: оценки потребляемой мощности на приготовление и транспортирование высоковязких неньютоновских жидкостей, расчета геометрии технологических трубопроводов и др.

Естественно, что для обобщения вязкостных свойств полимерных жидкостей в широком диапазоне молекулярных масс и полидисперсности, температур, концентраций, режимов течения ( $\tau$  и  $\dot{\gamma}$ ) целесообразно использовать "параметры приведения", характеризующие соотношение скорости сдвига и скорости протекания релаксационных процессов: ведь  $\eta_{эф}$  представляет собой итоговую характеристику.

Каждый релаксационный процесс в реальных системах характеризуется не дискретными значениями  $\tau_p$ , а определенным набором ("спектром") времен релаксаций, в котором дискретные величины однозначно связаны между собой. Поэтому удобнее всего описывать релаксационные характеристики через "наибольшее время релаксации"  $\tau_{p, \max}$ . Эта величина может быть вычислена по формуле

$$\tau_{p, \max} = \eta_0 \bar{M}_w^a / (T^b C^k), \quad (4.40)$$

где  $C$  - концентрация полимера в растворе;  $0 \leq a \leq 1$ ;  $1 \leq k \leq 2$ ;  $b = 1$ .

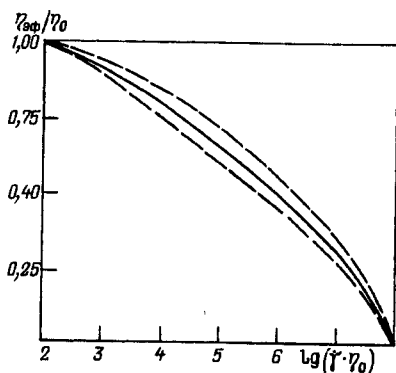


Рис. 4.22. Обобщенная характеристика вязкостных свойств концентрированных растворов и расплавов полимеров (по А.Малкину и Г.Виноградову)

В первом приближении можно принять, в соответствии с уравнением (3.18), что  $\tau_{p, \max} = f(\eta_0)$ . В связи с этим изменение эффективной вязкости полимерных систем в процессе течения можно оценивать как  $\eta_{эф}/\eta_0$ . Это отношение количественно

характеризует отклонение реологических свойств жидкости от исходного состояния. Аналогично вычисляется “приведенный градиент скорости сдвига” —  $\dot{\gamma}\eta_0$ .

Очевидно, что  $\dot{\gamma}\eta_0 = (\tau/\eta_{эф})\eta_0 = \tau/(\eta_{эф}/\eta_0)$ . Функция  $\eta_{эф}/\eta_0 = f(\dot{\gamma}\eta_0)$  описывается одной криволинейной зависимостью (рис. 4.22) и поэтому может быть определена как инварианта. Г.Виноградов и А.Малкин полагают возможным количественно описать эту зависимость как

$$\eta_{эф}/\eta_0 = [1 + 0,4(\dot{\gamma}\eta_0/1,32 \cdot 10^4)^{0,355} + (\dot{\gamma}\eta_0/1,32 \cdot 10^4)^{0,71}]^{-1}. \quad (4.41)$$

Таким образом, определяя значения  $\eta_{эф}$  при выбранных  $\tau$  и  $\dot{\gamma}$ , можно с достаточной надежностью определить важную физическую характеристику полимерной жидкости —  $\eta_0$ .

Возможность использования приведенных координат  $\eta_{эф}/\eta_0$  —  $\dot{\gamma}\eta_0$  позволяет при определении вязкостных свойств расплавов полимеров провести раздельную оценку влияния на них  $\tau$ ,  $T$ ,  $\bar{M}_w$ , а также гибкости макромолекул, используя правило логарифмической аддитивности, впервые сформулированное А.Малкиным и Г.Виноградовым:

$$\eta_{эф} = f_1(T)f_2(\bar{M}_w)f_3(\tau).$$

Характеристика каждой элементарной функции, входящей в это соотношение, приведена ранее.

С учетом этого имеем

$$\lg \eta_{эф} = A(T - T_c)/[B + (T - T_c)] + 3,4 \lg(\bar{M}_w / \bar{M}_c) + \lg[f(\tau)] + \lg \eta_c,$$

где  $\bar{M}_c$  — молекулярная масса сегмента;  $\eta_c \approx 10^{12}$  Па·с.

Однако приведенные соотношения носят в лучшем случае полуколичественный характер.

## ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Дать определение термина “вязкость жидкости”. Как связана эта характеристика со скоростью протекания релаксационных процессов в жидкостях?

2. Назвать виды аномалии вязкостных свойств и дать им краткую характеристику.

3. В чем заключаются эффекты тиксотропии и антитиксотропии полимеров, находящихся в вязкотекучем состоянии?

4. Привести реограммы ньютоновской и псевдопластичной жидкостей и дать им характеристику.

5. Какая физическая характеристика концентрированных растворов и расплавов полимеров называется эффективной вязкостью?

6. Какие физические и физико-химические факторы обуславливают проявление аномалии вязкостных свойств концентрированных растворов и расплавов полимеров?

7. Назвать и описать методы определения индекса течения  $n$ .

8. Чем объясняется влияние геометрических размеров (длины и радиуса) капилляра на полученные значения  $\eta_{эф}$  при постоянстве расхода жидкости?

9. Чем обусловлены и как оцениваются входные эффекты в процессе течения растворов и расплавов полимеров?

10. В чем заключается физическая сущность эффекта Барруса?

11. В чем заключается физическая сущность эффекта Вайссенберга?

12. В чем заключается физическая сущность явления тиксотропии концентрированных растворов и расплавов волокнообразующих полимеров?

13. Какими параметрами можно оценить аномалию вязкостных свойств амальгально вязких жидкостей?

14. Какие физические факторы обуславливают явление эластической турбулентности?

15. В чем заключается физическая сущность понятия действующего объема в процессе течения концентрированных растворов и расплавов полимеров при больших и малых напряжениях сдвига?

16. В чем заключается физическая сущность понятия “свободный объем”?

17. Привести краткое описание моделей структуры концентрированных растворов и расплавов полимеров:

а) теории “зацеплений” (“молекулярного войлока”);

б) теории "флуктуационных ассоциатов".

18. Почему применительно к растворам и расплавам полимеров температурная зависимость эффективной вязкости может быть определена как кажущаяся энергия активации вязкого течения?

19. Какие физические характеристики полимерных систем могут быть определены как релаксационные?

20. Почему различаются величины кажущейся энергии активации вязкого течения полимерных жидкостей, определенные при  $\tau = \text{const}$  и при  $\dot{\gamma} = \text{const}$ ?

21. Что называется действующим объемом? Почему эта характеристика полимеров, находящихся в вязкотекучем состоянии, изменяется при изменении  $\tau$ ,  $\dot{\gamma}$  и  $T$ ?

22. От каких физико-химических факторов зависит величина кажущейся энергии активации вязкого течения?

23. Объяснить влияние концентрации полимера и термодинамического качества растворителя на эффективную вязкость следующих концентрированных растворов: а) вискозы; б) раствора полиакрилонитрила; в) растворов вторичных ацетатов целлюлозы; г) щелочных растворов карбоксиметилцеллюлозы.

24. Как влияет молекулярная масса полимера на эффективную вязкость и аномалию вязкостных свойств расплавов полимеров?

25. Вычислить параметры тиксотропии двух образцов полиуретана, если макромолекулы одного содержат 10% (мас.), а второго – 25% (мас.) полиэтиленоксидных звеньев со степенью полимеризации 10. Молекулярная масса обоих образцов одинакова ( $\bar{M}_w = 35000$ ). Градиент скорости сдвига  $\dot{\gamma}$  при течении равен  $2 \text{ с}^{-1}$ . В результате вискозиметрических измерений было установлено, что при деформировании образца в 4 раза значения напряжения сдвига  $\tau$  достигают максимума, а при растяжении на 650% – снижаются до минимального уровня и дальше остаются постоянными:

Образец	$\tau_{\text{max}}$ , Па	$\tau_{\text{min}}$ , Па
1	$6 \cdot 10^4$	$3,3 \cdot 10^2$
2	$2,7 \cdot 10^3$	$1,7 \cdot 10^2$

26. Вычислить степень структурирования следующих полимерных систем в вязкотекучем состоянии:

Система	Эффективная вязкость, Па·с, при напряжении сдвига $\tau$ , Па					
	10	$5 \cdot 10^2$	$10^3$	$5 \cdot 10^3$	$10^4$	$5 \cdot 10^4$
Поликапроамид, при 260 °С	85	82	80	77	76	76
Полиэтилентерефталат при 290 °С	130	125	120	115	110	110
Полипропилен при 240 °С	100	100	90	60	70	70
Вискоза (8% $\alpha$ -целлюлозы) при 25 °С	8,2	7,9	7,5	7,9	6,0	6,1
Полиакрилонитрил (15%) в ДМФ при 25 °С	21,4	20,6	18,5	16,8	14,3	14,2

27. Как влияет разветвленность макромолекул на эффективную вязкость и аномалию вязкостных свойств расплавов полимеров?

28. Как влияет молекулярно-массовое распределение (ММР) полимера на эффективную вязкость и аномалию вязкостных свойств концентрированных растворов и расплавов полимеров?

29. В какой из полимерных систем аномалия вязкостных свойств проявляется в большей степени и почему?

Система	Характеристика системы
Вискоза (8,5% $\alpha$ -целлюлозы)	а) Концентрация щелочи 5,5% б) Концентрация щелочи 7,0%
Вискоза (8% $\alpha$ -целлюлозы)	а) Вязкость вискозы "по шарик" 80 с Вязкость 1%-го раствора целлюлозы в медно-аммиачном растворе 15 МПа·с б) Вязкость вискозы "по шарик" 110 с Вязкость 1%-го раствора целлюлозы в медно-аммиачном растворе 17 МПа·с
Вторичная ацетилцеллюлоза в ацетоне (концентрация полимера 25%)	а) Вязкость раствора "по шарик" 480 с; $\eta_{\text{уд}} = 0,52$ (0,25%-й раствор) б) Вязкость раствора "по шарик" 470 с; $\eta_{\text{уд}} = 0,49$ (0,25%-й раствор)
То же ( $\eta_{\text{уд}} = \text{const}$ )	а) Содержание воды в ацетоне 0,1% б) Содержание воды в ацетоне 5,3%
Полиакрилонитрил в ДМФ (концентрация полимера 15%)	а) Вязкость раствора "по шарик" 220 с; $\eta_{\text{уд}} = 0,87$ (0,5%-й раствор в ДМФ) б) Вязкость раствора "по шарик" 300 с; $\eta_{\text{уд}} = 0,82$ (0,5%-й раствор в ДМФ)
Полиакрилонитрил концентрация полимера 12%; ( $\eta_{\text{уд}} = \text{const}$ )	а) Растворитель – ДМФ б) Растворитель – 51,5%-й водный раствор NaCNS
Поликапроамид $\bar{M}_w = 25000$	Температура расплава: а) 240 °С; б) 260 °С
Полиэтилентерефталат $\bar{M}_w = 27600$	Температура расплава: а) 265 °С; б) 293 °С

30. Вычислить среднюю скорость движения струи неньютоновской жидкости, экструдированной через капилляр радиусом 0,35 мм, при расходе 20 см<sup>3</sup>/мин для концентрированных растворов и расплавов полимеров, приведенных в задаче 31.

31. Определить индекс течения  $n$  по реограммам следующих растворов и расплавов волокнообразующих полимеров:

Система	Эффективная вязкость $\eta_{эф}$ , Па·с, при напряжении сдвига $\tau$ , Па						
	10 <sup>1</sup>	5·10 <sup>1</sup>	10 <sup>2</sup>	5·10 <sup>2</sup>	10 <sup>3</sup>	5·10 <sup>3</sup>	10 <sup>4</sup>
Триацетилцеллюлоза в метилхлориде [C = 23% (мас.)]	48	48	45	36	30	23	22
Вискоза (9,1% $\alpha$ -целлюлозы)	9,4	9,3	8,6	7,2	6,4	5,3	5,3
Полиакрилонитрил [C = 12% (мас.)] в 51,5%-м водном растворе NaCNS]	32	32	21	15,2	11,3	10,4	10,6
Полиакрилонитрил в ДМФ [15% (мас.)]	27	27	20	15	10	6,9	6,8
Поливинилхлорид в ДМФ [15% (мас.)]	20	20	17,2	11,4	7,8	5,3	5,2
Полиэтилентерефталат при 290 °С	130	125	120	118	115	110	110
То же при 280 °С	150	145	140	135	130	120	120
То же при 270 °С	190	187	180	170	160	150	150
Поликапроамид при 270 °С	69	68	60	55	50	43	42
То же при 260 °С	85	85	70	62	57	52	51
То же при 250 °С	100	100	90	83	71	64	63
То же при 240 °С	130	128	115	92	84	72	70

32. Определить входной эффект  $m$  при экструзии раствора ПАН 15% (мас.) в ДМФ через капилляры, входные отверстия у которых цилиндрические и конические. В обоих случаях диаметр капилляра 0,2 мм. Перепады давления раствора при течении через капилляры характеризуются следующими величинами:

Вход	Перепад давления $\Delta P$ , кПа при длине капилляра, см			
	1,0	1,5	2,0	2,5
Цилиндрический	7,0	8,3	9,9	12,0
Конический	5,3	6,2	6,9	7,6

33. Вычислить значение функции приведения  $a_T$  в уравнении ВЛФ для следующих аморфных полимеров: поливинилхлорид при  $T = 135$  °С; вторичный ацетат целлюлозы при  $T = 205$  °С;

поликапроамид при 220 °С; полиэтилентерефталат при 260 °С, если в качестве температуры приведения выбрана  $T_c$ . Значения  $T_c$  соответствующих волокнообразующих полимеров взять из справочных таблиц.

34. Вычислить величину кажущейся энергии активации вязкого течения  $\Delta E_p$  следующих концентрированных растворов и расплавов волокнообразующих полимеров из результатов изучения температурной зависимости  $\eta_0$ :

Полимер	Растворитель	Низкая температура		Высокая температура	
		$\eta_0$ , Па·с	$T$ , °С	$\eta_0$ , Па·с	$T$ , °С
Полиэтилентерефталат	-	98,5	270	73,6	295
Полиэтилентерефталат	-	139,4	265	70,1	295
Полипропилен	-	124,3	255	60,0	290
Поликапроамид	-	87,4	230	64,4	260
Поликапроамид	-	77,9	235	61,9	270
Поливинилхлорид [C = 10% (мас.)]	Диметилформамид	22,3	20	15,0	50
Поливинилхлорид [C = 15% (мас.)]	То же	37,8	20	24,0	50
Полиакрилонитрил [C = 15% (мас.)]	"	10,1	20	6,8	50
Полиакрилонитрил [C = 12% (мас.)]	51,5%-й водный раствор NaCNS	18,7	20	10,9	50
Полиакрилонитрил [C = 15% (мас.)]	85%-й водный раствор этиленкарбоната	17,6	40	9,6	70

35. Вычислить величину разбухания струи (эффект Барруса) при истечении расплавов и концентрированных растворов полимеров в условиях, описанных в задаче 31.

36. Определить величину действующего объема  $V_d^*$  при напряжении сдвига  $\tau = 500$  Па для концентрированных растворов и расплавов волокнообразующих полимеров, условия течения которых приведены в задаче 31.

37. Вычислить вероятное значение  $\eta_0$  следующих концентрированных растворов волокнообразующих полимеров, если известны величины  $\eta_0$  при концентрациях  $C_1$  (I) и  $C_2$  (II):

Полимер	Растворитель	I		II	
		$C_1$ , %	$\eta_0$ , Па·с	$C_2$ , %	$\eta_0$ , Па·с
Полиакрилонитрил [C = 12% (мас.)]	ДМФ	8,0	10,0	20,0	86
Полиакрилонитрил [C = 15% (мас.)]	ДМСО	8,0	13,4	20,0	95



Продолжение таблицы

Полимер	Растворитель	I		II	
		C <sub>1</sub> , %	η <sub>0</sub> , Па·с	C <sub>2</sub> , %	η <sub>0</sub> , Па·с
Полиакрилонитрил [C = 13% (мас.)]	85%-й водный раствор этилен- карбоната	10,0	16,2	15,0	114
Полиакрилонитрил [C = 13% (мас.)]	51,5%-й водный раствор NaCNS	7,0	9,4	17,0	306
Полиакрилонитрил [C = 12% (мас.)]	60%-й водный раствор ZnCl <sub>2</sub>	10,0	34,2	15,0	378

38. Вычислить максимальную ньютоновскую вязкость η<sub>0</sub> следующих волокнообразующих полимеров в вязкотекучем состоянии:

- поливинилхлорида при 170 °С;
- поликапроамида при 250 °С;
- полипропилена при 180 °С;
- полиэтилентерефталата при 290 °С;
- полистирола при 230 °С.

39. Вычислить изменение эффективности η<sub>эф</sub> при τ = 5 Па в изотермических условиях концентрированных растворов и расплавов полимеров при увеличении  $\bar{M}_w$  от  $(\bar{M}_w)_1$  до  $(\bar{M}_w)_2$ :

Полимер	Растворитель	$(\bar{M}_w)_1 \cdot 10^{-3}$	$(\bar{M}_w)_2 \cdot 10^{-3}$
Полипропилен	—	200	450
Поликапроамид	—	17	24
Полиэтилентерефталат	—	23	28
Полиакрилонитрил [C = 15% (мас.)]	Диметилформамид	40	60
Полиакрилонитрил [C = 12% (мас.)]	51,5%-й водный рас- твор NaCNS	48	54
Вторичная ацетилцеллю- лоза [C = 25% (мас.)]	Ацетон (+5% воды)	62	70
Первичный ацетат целлю- лозы [C = 25% (мас.)]	Метиленхлорид (+5% этанол)	55	65
Ксантогенат целлюлозы [C = 8,0% (мас.) по α-цел- люлозе]	6% водный раствор	60	80

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СИНТЕЗА ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИХ ПОЛИМЕРОВ

Синтетические волокнообразующие высокомолекулярные соединения получают из низкомолекулярных веществ (мономеров) методами полимеризации и поликонденсации.

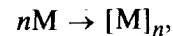
Реакция, при которой в образовании полимерной молекулы принимают участие молекулы одного мономера, называется гомополимеризацией; в случае же взаимодействия молекул различных мономеров (двух и более) – сополимеризацией.

Возможно также получение новых волокнообразующих полимеров изменением химического состава полимерной молекулы без изменения ее степени полимеризации, т. е. методом полимераналогичных превращений.

### 5.1. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Полимеризация – это реакция соединения молекул мономера между собой, протекающая по цепному механизму.

Реакция полимеризации в общем виде может быть описана следующей схемой:

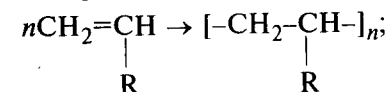


где M – молекула мономера.

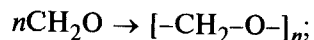
К полимеризации способны соединения с кратными связями, число и характер которых в молекуле мономера могут быть различными.

Наиболее существенное значение для синтеза волокнообразующих полимеров методом полимеризации имеют следующие реакции:

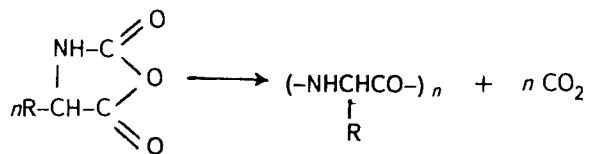
1) раскрытие двойной углерод-углеродной связи в виниловых мономерах



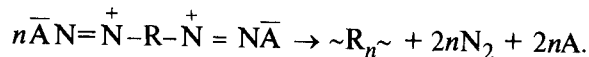
2) раскрытие двойной углерод-кислородной связи, а также связей C=N, C=S и т. д.



3) образование полимеров из N-карбоксиянгидридов  $\alpha$ -аминокислот (ангидридов Лейкса)



или диазосоединений



Полимеризация всегда протекает по механизму цепных или ступенчатых процессов.

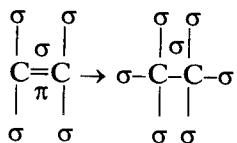
Цепными называются такие процессы, в которых превращение мономеров в полимер осуществляется путем последовательного чередования нескольких реакций активных центров с сохранением их активности в течение всего процесса. Как всякая цепная реакция, полимеризация состоит из трех основных стадий:

- 1) зарождение (инициирование) цепи;
- 2) продолжение (рост) цепи;
- 3) обрыв цепи.

Последовательность элементарных реакций в таком процессе называется кинетической цепью.

Количество элементарных реакций, приходящихся в среднем на каждый свободный радикал, образовавшийся при инициировании (зарождении) цепи, называется длиной кинетической цепи  $\nu$ .

Полимеризация с раскрытием двойных связей протекает по цепному механизму с выделением тепла в результате разрыва  $\pi$ -связей и образования  $\sigma$ -связей:



В общем виде изменение свободной энергии процесса полимеризации выглядит так:

$$-\Delta G_{\text{п}} = \Delta H_{\text{п}} - T\Delta S_{\text{п}}$$

Превращение  $\pi$ -связей в  $\sigma$ -связи – экзотермический процесс. Экзотермическими являются и другие полимеризационные процессы. Одновременное уменьшение  $\Delta S_{\text{п}}$  связано с уменьшением числа степеней свободы звена при переходе от мономера к полимеру. В процессе полимеризации  $|\Delta H| > |\Delta S|$ , что предопределяет термодинамическую выгодность этой реакции.

В зависимости от числа образующихся из одного активного центра (свободного радикала) новых активных центров цепные реакции классифицируются на разветвленные и неразветвленные.

Разветвлением кинетической цепи называется элементарная стадия цепного процесса, в которой один активный центр генерирует несколько активных центров. Такие реакции обычно завершаются взрывом.

Полимеризация является примером неразветвленной кинетической цепи.

Принципиальное отличие цепной полимеризации от других цепных реакций в химии низкомолекулярных соединений состоит в том, что последовательная цепь элементарных реакций кинетической цепи приводит к возникновению молекулярной цепи полимера, средняя длина которой (т. е. средняя степень полимеризации конечного продукта) в простейших случаях соответствует числу последовательных актов роста кинетической цепи. Иными словами, при этом образуется материальная цепь – макромолекула. Поэтому полимеризация – это процесс, в котором развитие кинетической цепи сопровождается образованием макромолекул.

Активными центрами в реакциях цепной полимеризации могут быть свободные радикалы и ионы. В соответствии с химической природой активных центров различают радикальную и ионную полимеризацию.

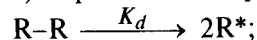
### 5.1.1. Радикальная полимеризация

#### Механизм полимеризации

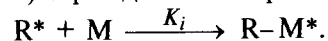
Простейшая схема кинетической цепи при химическом инициировании может быть представлена как такая последовательность реакций:

1. Инициирование (химическое):

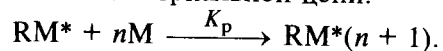
а) образование первичных свободных радикалов



б) зарождение материальной цепи

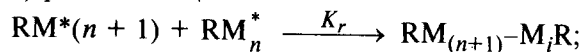


2. Рост материальной цепи:

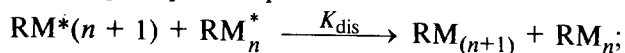


3. Обрыв материальной цепи:

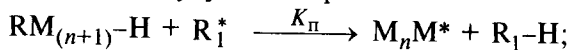
а) рекомбинация



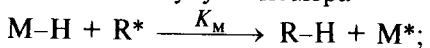
б) диспропорционирование



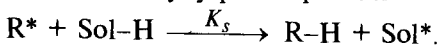
в) передача цепи (рост кинетической цепи);  
на молекулу полимера



на молекулу мономера



на молекулу растворителя



При описании процесса полимеризации делаются следующие допущения:

активность (реакционная способность) свободного радикала зависит только от природы атома, на котором локализован неспаренный электрон, и от его ближайшего окружения;

средняя длина кинетической цепи велика;

в реакционной среде устанавливается стационарное состояние, т. е. скорость инициирования равна скорости гибели свободных радикалов.

Взаимодействие свободнорадикальных частиц относится к быстрым химическим реакциям. Однако сближение реагирующих частиц протекает существенно медленнее. На рис. 5.1 приведена одномерная схема, иллюстрирующая определяющую роль диффузионных процессов на всех этапах реакции полимеризации.

Активные частицы окружены молекулами растворителя (среды), образующими

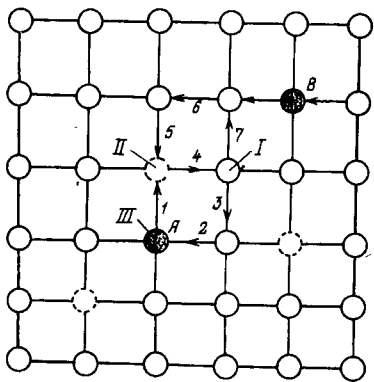
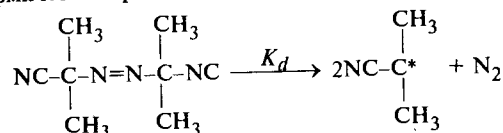


Рис. 5.1. Схема реализации "эффекта клетки":

I - растворитель; II - "дырка"; III - реагирующая частица

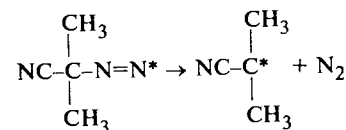
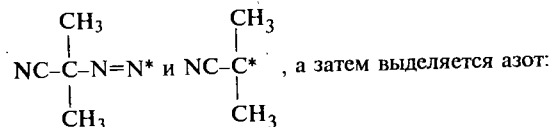
"клетку", внутри которой их движение возможно как серия "перескоков" в вакантные пустоты - "дырки". Сближение реагирующих частиц и выход продуктов реакции из этой "клетки" является диффузионно-контролируемым процессом. Эта особенность процесса определяется как "эффект пленения", или "эффект клетки" (эффект Франка - Рабиновича).

**Вопрос.** 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил (динитрил азодизомасляной кислоты - ДАК, порофор ЧХЗ) широко используется в экспериментальной и производственной практике в качестве вещества, легко генерирующего в результате термического распада активные свободные радикалы по схеме



Этот процесс начинается в растворе уже при 40 °С. Вместе с тем было установлено, что увеличение вязкости реакционной среды приводит к уменьшению  $K_d$ . Какова возможная причина этого эффекта?

**Ответ.** Уменьшение скорости распада инициатора при повышении вязкости реакционной среды может быть обусловлено двухстадийностью этой реакции: вначале образуются радикалы



С увеличением вязкости среды "эффект клетки" тормозит разделение первоначально возникшей радикальной пары, препятствуя тем самым выходу активных частиц из "клетки". В связи с этим вторая стадия процесса полного распада этого соединения на свободные радикалы протекает с меньшей скоростью.

**Зарождение цепи (иницирование).** Процесс образования активных центров протекает сравнительно медленно и требует затраты определенного количества энергии. Эта начальная стадия радикальной полимеризации носит название зарождения (иницирования) цепи и приводит к образованию свободных (вторичных) радикалов из валентно-насыщенных молекул мономера. Свободные радикалы в полимеризующей системе могут образовываться различными способами: под влиянием тепла, света, ультразвука, жесткого излучения (рентгеновские,  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -лучи - физическое иницииро-

вание), а также при введении химических инициаторов полимеризации, т. е. веществ, легко распадающихся на свободные радикалы. Возбуждение реакции полимеризации при введении инициаторов получило широкое применение при получении волокнообразующих полимеров, так как при этом облегчается регулирование процесса синтеза. Распад инициатора требует подвода внешней энергии и протекает с определенной скоростью. Например, инициаторами свободнорадикальной полимеризации являются соединения, способные распадаться: по

связи  $\sim\text{O}\sim\text{O}\sim$  (I) или по связи  $\sim\text{C}\sim\text{N}\sim$  (II).

I. Энергия диссоциации этой связи равна 150–160 кДж/моль. К соединениям этого типа относятся:

1. Диалкильные пероксиды:

пероксид *трет*-бутила  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$

2. Диацильные пероксиды:

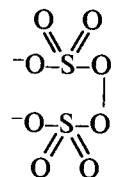
пероксид ацетила  $\text{CH}_3\text{CO}-\text{O}-\text{O}-\text{OCCH}_3$   
пероксид бензоила  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{O}-\text{O}-\text{COC}_6\text{H}_5$

3. Гидропероксиды:

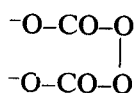
гидропероксид *трет*-бутила  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}-\text{OH}$   
гидропероксид кумола  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{OH}$   
надуксусная кислота  $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{O}-\text{OH}$

4. Неорганические пероксиды:

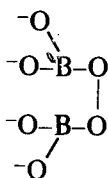
пероксид водорода  $\text{HO}-\text{OH}$   
персульфаты



перкарбонаты

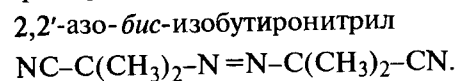


пербораты



II. Энергия диссоциации этой связи равна 295 кДж/моль. Использование азосоединений в качестве инициаторов предпо-

ределяется большим выигрышем энергии при образовании  $\text{N}_2$ , например:



Скорость образования первичных свободных радикалов описывается уравнением скорости реакции первого порядка:

$$-\frac{d[\text{I}]}{dt} = K_d[\text{I}]. \quad (5.1)$$

В результате интегрирования и последующего преобразования имеем

$$[\text{I}]_t = [\text{I}]_0 \exp(-K_d t), \quad (5.2)$$

где  $[\text{I}]_t$  и  $[\text{I}]_0$  – текущая и начальная концентрации инициатора;  $t$  – время;  $K_d$  – константа скорости реакции распада инициатора на свободные радикалы.

**Задача.** Определить константу скорости распада пероксида бензоила в диоксане при 80 °С, если начальная концентрация его была 1,1%, а через 10 мин иодометрически в системе было обнаружено 1,07% пероксида бензоила.

**Решение.** Согласно уравнению (5.2),

$$K_d = \frac{1}{t_f - t_0} \ln \frac{[\text{I}]_0}{[\text{I}]_f}.$$

В соответствии с условием задачи, при  $t_0 = 0$   $[\text{I}]_0 = 1,1$ , при  $t_f = 10 \text{ мин} = 600 \text{ с}$   $[\text{I}]_f = 1,07$ . Следовательно,

$$K_d = \frac{1}{600} \ln \frac{1,1}{1,07} = 4,6 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}.$$

**Задача.** Зная константы скоростей  $K_d$  при двух температурах, рассчитать кажущуюся энергию активации  $\Delta E_d$  процесса распада некоторого инициатора. Пусть при 80 °С  $K_d = 4,6 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ , а при 90 °С  $K_d = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ .

**Решение.** Взяв отношение констант скоростей реакций при двух температурах, в соответствии с уравнением Аррениуса получаем

$$\frac{K_d}{K_d} = \exp \frac{\Delta E_d}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2},$$

где  $T_2 = 90 + 273 = 363 \text{ К}$ ;  $T_1 = 80 + 273 = 353 \text{ К}$ . Следовательно,

$$\Delta E_d = \frac{RT_1 T_2 \ln(K_d / K_d)}{T_2 - T_1} = 151,9 \text{ кДж/моль}.$$

Оценка значений  $\Delta E_d$  позволяет выбрать наиболее целесообразную температурную область синтеза волокнообразующих полимеров. В табл. 5.1 приводятся значения кажущейся энергии активации  $\Delta E_d$  и константы скорости  $K_d$  для некоторых инициаторов. При проведении синтеза ниже 85 °С целесообразно применять ДАК. При более высоких температурах лучшие результаты дает использование пероксида бензоила и др.

Таблица 5.1. Кинетические характеристики некоторых инициаторов полимеризации

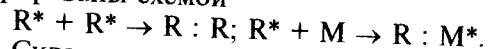
Инициатор	$t, ^\circ\text{C}$	$\Delta E_f$ , кДж/моль	$K_d \cdot 10^5, \text{c}^{-1}$
2,2'-Азо-бис-изобутиронитрил	60	123,6	0,85
Пероксид бензоила	85	124,4	4,7
Пероксид кумола	115	170,5	1,6
Пероксид <i>трет</i> -бутила	130	147,1	3,0

Реакцию полимеризации при температурах ниже  $70^\circ\text{C}$  целесообразно проводить, используя неорганические пероксиды.

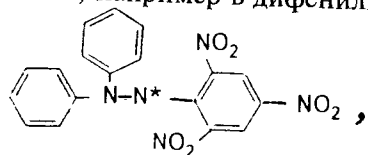
Продолжительность стадии иницирования сокращается при увеличении количества свободных радикалов.

Для увеличения скорости распада инициаторов, например пероксидов, в реакцию вводят "промоторы" – восстановители. Окислительно-восстановительные иницирующие системы широко используются для проведения синтеза различных карбоцепных полимеров. Иницирование процесса полимеризации путем применения окислительно-восстановительных систем характеризуется небольшим температурным коэффициентом (сравнительно малой кажущейся энергией активации).

Таким образом, под воздействием физических или химических факторов в системе появляются свободные радикалы, имеющие, например, неспаренные  $p$ -электроны и обладающие вследствие этого высокой химической активностью. Соударения свободных радикалов приводят к возникновению ковалентной связи между ними с образованием неактивной молекулы. При взаимодействии свободного радикала с неактивной молекулой образуется продукт реакции, имеющий тоже один неспаренный электрон и обладающий почти той же активностью, что и исходный свободный радикал. Эти процессы могут быть иллюстрированы схемой



Склонность к реакциям присоединения ограничивает время жизни свободных радикалов. Например, полупериод жизни радикала  $\text{H}_3\text{C}^*$  составляет  $10^{-4}$  с. Однако сопряжение неспаренного  $p$ -электрона [например, в трифенилметиле ( $\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^*$ ] или же экранизация его заместителями, входящими в состав свободного радикала, например в дифенилпикрилгидразиле



резко повышает стабильность свободных радикалов.

В результате химического иницирования свободный радикал становится концевой группой растущей полимерной цепи.

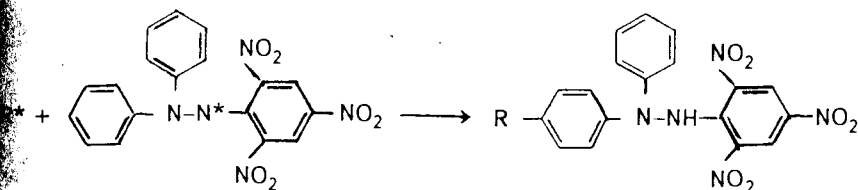
Время, необходимое для зарождения цепи, называется индукционным периодом. Вещества, увеличивающие индукционный период, называются ингибиторами. Не все свободные радикалы, взаимодействуя с мономерами, иницируют реакцию. Часть их после взаимного столкновения дезактивируется. Отношение количества радикалов, присоединившихся к мономеру иницирующей реакции, к общему количеству всех образовавшихся радикалов называется эффективностью инициатора  $f_3$ . Эффективность инициатора может быть оценена одним из трех методов:

сравнением скорости разложения инициатора и скорости образования полимерных молекул (эта методика требует точного измерения средней молекулярной массы полимера);

сравнением количества инициатора, соединенного с полимером, с количеством разложившегося инициатора;

применением ингибитора, обрывающего кинетические цепи.

Например, применение дифенилпикрилгидразила позволяет существовать обрыв цепи по схеме



**Задача.** Рассчитать эффективность 2,2'-азо-бис-изобутиронитрила, если при полимеризации стирола исходная концентрация инициатора составляла 1,1%, а за 20 мин реакции на 100 г мономера выделилось  $80 \text{ см}^3$  азота (в пересчете на нормальные условия). Степень превращения мономера достигла 5%. Молекулярная масса полученного полимера 2500 (определена осмометрическим методом).

**Решение.** При распаде молекулы инициатора образуется два свободных радикала и выделяется молекула азота. Рассчитываем число молей инициатора в начале реакции на 100 г мономера:

$$[I]_0 = 1,1/164 = 0,007 = 7 \cdot 10^{-3}$$

Количество выделившегося азота составит

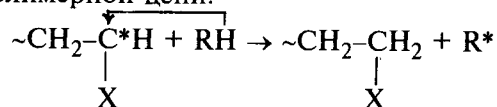
$$[N_2] = 80/(22,4 \cdot 1000) = 3,5 \cdot 10^{-3}$$

Таким образом, за 20 мин реакции разложилось  $3,5 \cdot 10^{-3}$  моль инициатора и, следовательно, образовалось  $7 \cdot 10^{-3}$  моль радикалов. При степени превращения 5% и средней молекулярной массе 2500 количество образовавшихся молей полимера составляет

$$5/2500 = 2 \cdot 10^{-3}$$



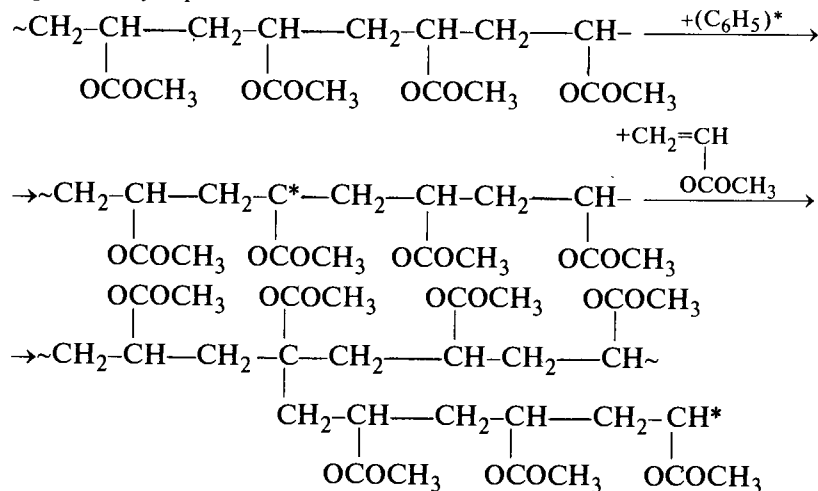
Вместе с тем такой же эффект наблюдается при встрече полимерного радикала (макрорадикала) с неактивной молекулой. Прекращение роста макромолекулы в результате переноса неспаренного электрона инертной молекуле называется передачей кинетической цепи ("радикалотропией"). Этот процесс может приводить к присоединению атома водорода к растущей полимерной цепи:



В роли RH могут выступать молекулы инициатора, растворителя, мономера, неактивного полимера или макрорадикала и др. Константы скоростей этих реакций будут соответственно  $K_{п\ s}$ ,  $K_{п\ м}$ ,  $K_{п\ п}$ .

**Вопрос.** В процессе свободнорадикальной полимеризации наряду с линейными макромолекулами образуются разветвленные. Напишите вероятную схему образования таких разветвлений при полимеризации винилацетата в присутствии пероксида бензоила.

**Ответ.** При высоких степенях превращения образовавшиеся макромолекулы (и макрорадикалы) могут подвергаться воздействию подвижных свободных радикалов. Наиболее уязвимой частью макромолекулы являются атомы водорода у третичных углеродных атомов:



Обрыв кинетической цепи приводит к уменьшению степени полимеризации образующегося высокомолекулярного соединения. Иногда для регулирования скорости процесса и молекулярной массы полимеров в реакционную смесь вносят специальные вещества (гидрохинон, нитробензол и др.), называемые ингибиторами полимеризации. Их действие основано на связы-

ванием активных центров кинетической цепи. Длина кинетической цепи  $\nu$  составляет

$$\nu = V_p / V_t \quad (5.5)$$

где  $V_p$  и  $V_t$  - скорости роста и обрыва цепи соответственно.

С помощью ингибиторов полимеризации можно варьировать в относительно широких пределах выход и свойства образующегося полимера (средняя молекулярная масса, степень полидисперсности).

**Вопрос.** В начальные периоды свободнорадикальной полимеризации образуются полимеры с максимальной молекулярной массой. По мере увеличения степени превращения мономера (выхода полимера) молекулярная масса его обычно уменьшается. Объясните вероятную причину этого явления.

**Ответ.** По мере увеличения степени превращения число растущих кинетических цепей в реакционной среде возрастает, что обуславливает повышение вероятности рекомбинационных процессов.

Полимеризация является сложным процессом и часто не может быть описана одним стехиометрическим уравнением, так как в ряде случаев обрыв цепей приводит к появлению некоторых побочных продуктов. Однако при достаточно большой длине кинетической цепи полимеризацию можно с достаточным приближением описать одним стехиометрическим уравнением. Скорость цепной реакции  $\nu$  равна произведению скорости инициирования цепи  $\nu_i$  и длины кинетической цепи  $\nu$ :

$$V = V_i \nu \quad (5.6)$$

При этом  $\nu = (1 - \beta) / \beta$ , где  $\beta$  - вероятность обрыва цепи на каждой стадии роста. Длину кинетической цепи  $\nu$  можно вычислить исходя из соотношения

$$\nu = \frac{K_p^2 [M]^2}{2K_o V_p} \quad (5.7)$$

**Задача.** Определить значение  $K_p / K_o^{1/2}$  и скорость иницирования винилового мономера, если при изучении реакции в присутствии добавок различных количеств ингибитора  $C_{инг}$  установлены следующие зависимости:

- 1)  $\ln([M]_0 / [M]_t) = -7,302 + 3,6224 \cdot 10^{-2} t$
- 2)  $t_i = 2 \cdot 10^{-5} + 2857 C_{инг}$

где  $t$  - время реакции, мин;  $t_i$  - продолжительность индукционного периода, мин;  $C_{инг}$  - концентрация ингибитора, моль/дм<sup>3</sup>;  $[M]_0$ ,  $[M]_t$  - концентрация мономера в начальный момент реакции и через время  $t$  соответственно.

**Решение.** Значение  $K_p / K_o^{1/2}$  может быть определено из уравнения стационарной скорости полимеризации, хорошо описывающего процесс в начальной его стадии [уравнение (5.3)]. После преобразования уравнений (5.3) и (5.4) получаем

$$\ln([M]_0 / [M]_t) = (K_p / K_o^{1/2}) V_i t$$

Это уравнение прямой линии в координатах  $\ln[M]_0/[M]_t = f(t)$ , тангенс угла наклона которой равен произведению  $(K_p/K_o^{1/2})V_p t$ . В присутствии акцепторов свободных радикалов процесс замедляется (ингибируется). Если  $C_{инг}$  — концентрация ингибитора, то скорость реакции иницирования может быть рассчитана из зависимости

$$V_i = C_{инг} t_i$$

Согласно этой эмпирической зависимости, для любой произвольно выбранной концентрации ингибитора (например,  $0,2$  моль/дм<sup>3</sup>) можно рассчитать соответствующее значение  $t$ , а следовательно, и скорость иницирования:

$$t = 2 \cdot 10^{-5} + 2857 \cdot 0,2 = 571 \text{ мин};$$

$$V_i = 2 \cdot 10^{-1}/571 = 5,83 \cdot 10^{-6} \text{ моль/(дм}^3 \cdot \text{с)}.$$

Для двух моментов времени  $\geq t_i$  можно вычислить значение  $K_p/K_o^{1/2}$ :

$$\text{для } t_{i1} = t_i = 571 \text{ мин и } \ln([M]_0/[M]_{t1}) = 13,3819;$$

$$\text{для } t_{i2} = 631 \text{ мин и } \ln([M]_0/[M]_{t2}) = 15,5553.$$

$$\text{Значение } \operatorname{tg} \alpha = (15,5553 - 13,3819)/(631 - 571) = 3,6224 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}.$$

$$\text{Отсюда } \frac{K_p}{K_o^{1/2}} = \frac{\operatorname{tg} \alpha}{V_i^{1/2}} = \frac{3,6224 \cdot 10^{-2} / 60}{(5,83 \cdot 10^{-6})^{1/2}} = 0,25.$$

В соответствии с уравнениями (5.3) и (5.4) имеем

$$f_3 K_d \frac{K_p^2}{K_o} = \frac{V_p^2}{x[I][M]^2}, \quad (5.8)$$

где  $f_3$  — эффективность инициатора;  $K_d$  — константа скорости разложения инициатора;  $[M]$  — концентрация мономера;  $[I]$  — концентрация инициатора.

Ранее отмечалось, что величины  $f_3$  и  $K_d$  можно измерять раздельно. Экспериментально определяются также  $V_p$ ,  $[I]$ ,  $[M]$ . Найдя таким образом  $K_p^2/K_o$ , можно вычислить длину кинетической цепи  $\nu$ . Обычно принимают, что

$$K_p^2/K_o = A e^{-a/RT}. \quad (5.9)$$

где  $A$  и  $a$  — константы, характерные для данной системы.

**Задача.** Рассчитать длину кинетической цепи в процессе синтеза полиметакрилата, если при полимеризации в присутствии динитрила азодиизомасляной кислоты, эффективность которого  $f_3 = 0,6$ , скорость реакции составляет  $V_p = 40$  моль/(дм<sup>3</sup> · с), а концентрация инициатора и мономера — соответственно  $[I] = 0,16$  моль/дм<sup>3</sup> и  $[M] = 20$  моль/дм<sup>3</sup>. Константа скорости разложения инициатора  $K_d = 0,85 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ .

**Решение.** В соответствии с уравнениями (5.7) и (5.8) имеем

$$\frac{K_p^2}{K_o} = \frac{V_p^2}{[I][M]f_3 K_d};$$

$$\nu = \frac{V_p^2 [M]^2}{2[I]f_3 K_d V_p} = \frac{V_p}{2[I]f_3 K_d} = \frac{40}{2 \cdot 0,16 \cdot 0,6 \cdot 0,85 \cdot 10^{-5}} = 2,45 \cdot 10^7.$$

При малых степенях конверсии суммарная скорость полимеризации  $V$  удовлетворительно описывается уравнением (5.8). Температурная зависимость  $V$ , характеризуемая кажущейся энергией активации процесса синтеза, описывается равенством

$$\Delta E_{об} = 1/2 \Delta E_i - \Delta E_p + 1/2 \Delta E_o,$$

где  $\Delta E_i$ ,  $\Delta E_p$  и  $\Delta E_o$  — кажущиеся энергии активации стадий иницирования, роста и обрыва цепи соответственно.

Для большинства виниловых мономеров

$$\Delta E_i = 130 \pm 10 \text{ кДж/моль}; \Delta E_p = 25 \pm 5 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta E_o = 6 \pm 2 \text{ кДж/моль}.$$

Это означает, что с повышением температуры во всех случаях скорость реакции полимеризаций возрастает.

Длина кинетической цепи  $\nu$  в изотермических условиях синтеза определяется только природой мономера.

*Изменение молекулярной массы, полидисперсности и разветвленности полимеров в процессе свободнорадикального синтеза*

Оценка  $\nu$  позволяет вычислить среднечисленную степень полимеризации  $\bar{P}_n$ . Если обрыв цепи происходит по механизму диспропорционирования, то

$$\bar{P}_n = \nu; \quad (5.10)$$

в случае рекомбинации

$$\bar{P}_n = 2\nu; \quad (5.11)$$

**Задача.** Рассчитать степень полимеризации полистирола, полученного в присутствии пероксида бензоила при  $60^\circ \text{C}$ , если обрыв цепи происходит преимущественно рекомбинацией; концентрация мономера и инициатора составляет соответственно  $[M] = 20\%$  и  $[I] = 0,2\%$ ; скорость реакции  $V_p = 25 \times 10^{-5}$  моль/(дм<sup>3</sup> · с);  $f_3 = 0,5$ ;  $K_d = 3,6 \cdot 10^{-4}$ .

**Решение.** При обрыве цепи по механизму рекомбинации имеем

$$K_o = 0 \text{ и } \bar{P}_n = 2\nu.$$

Рассчитаем концентрации мономера  $[M]$  и инициатора  $[I]$  (в моль/дм<sup>3</sup>), принимая во внимание, что молекулярная масса стирола 104, а пероксида бен-



зоила - 242, плотность стирола  $\rho = 991 \text{ кг/м}^3$ :

$$[I] = 2 \cdot 991 / (242 \cdot 1000) = 0,82 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3,$$

$$[M] = 200 \cdot 991 / (104 \cdot 1000) = 1,88 \text{ моль/дм}^3.$$

Согласно уравнению (5.8) получаем

$$\frac{K_p^2}{K_o} = \frac{V_p^2}{[I][M]K_{dfz}} = 2,25 \cdot 10^{-2}.$$

Согласно формуле (5.7),

$$v = \frac{K_p^2 [M]^2}{2K_o V_p} = \frac{2,25 \cdot 10^{-2} \cdot 1,88^2}{2 \cdot 25 \cdot 10^{-5}} = 80;$$

$$\bar{P}_n = 2v = 160.$$

Если  $\lambda$  - доля диспропорционирования в общем эффекте обрыва материальной цепи, то

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{0,5(1+\lambda)V}{K_p[M]^2} + \frac{K_m}{K_p}.$$

Эта зависимость справедлива для начальных стадий процесса радикальной полимеризации.

В общем случае  $\bar{P}_n$  может быть вычислена по отношению скорости полимеризации к сумме скоростей всех реакций обрыва цепи:

$$\bar{P} = \frac{V_p}{V_0/2 + K_{пм}[M]^* + K_{пс}[M]^*[S] + K_{пi}[M]^*[I]}, \quad (5.12)$$

где  $[M]^*$ ,  $[M]$ ,  $[S]$  и  $[I]$  - концентрация макрорадикалов, мономера, растворителя и инициатора соответственно.

Отношение констант скоростей обрыва и роста цепи является для данной системы величиной постоянной. В соответствии с этим принимаем

$$C_m = \frac{K_{пм}}{K_p}; C_s = \frac{K_{пс}}{K_p}; C_i = \frac{K_{пi}}{K_p}.$$

Тогда

$$\bar{P}_n^{-1} = \frac{K_o V_o}{K_p^2 [M]^2} + C_m + C_s \frac{[S]}{[M]} + C_i \frac{K_o V_p}{(K_p^2 / K_i) [M]^3}. \quad (5.13)$$

Значения  $C_m$  для некоторых мономеров, используемых для синтеза волокнообразующих полимеров, приведены в табл. 5.2.

При равновероятной передаче кинетической цепи через растворитель и инициатор, причем основным видом обрыва цепи

Таблица 5.2. Константы передачи кинетической цепи на мономер (при 60 °С)

Мономер	$C_m \cdot 10^{-4}$ , дм <sup>3</sup> /(моль · с)	Мономер	$C_m \cdot 10^{-4}$ , дм <sup>3</sup> /(моль · с)
Акриламид	0,63	Винилацетат	2,24
Акрилонитрил	0,28	Винилхлорид	0,20
Метилакрилат	0,20	Стирол	0,62

является рекомбинация, можно допустить, что

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{1}{\bar{P}_{n,0}} + C_m \frac{[S]}{[M]}, \quad (5.14)$$

где  $\bar{P}_{n,0}$  - степень полимеризации полимера, которую можно было бы наблюдать при отсутствии в системе растворителя.

Очевидно, что  $\bar{P}_{n,0}$  может быть реализовано только при рекомбинационном обрыве цепи. Значение  $\bar{P}_{n,0}$  вычисляется по формуле

$$\frac{1}{\bar{P}_{n,0}} = C_m \frac{1+\lambda}{2v}, \quad (5.15)$$

где  $\lambda$  - доля диспропорционирования в общем эффекте обрыва цепи.

**Задача.** Рассчитать степень полимеризации поливинилацетата, полученного при 25 °С, допустив, что передача цепи идет только через мономер, обрыв цепи в 40 случаях из 100 происходит рекомбинацией и за 20 мин реакции из  $10^9$  молекул мономера исчезло  $2 \cdot 10^4$  растущих радикалов.

**Решение.** Доля диспропорционирования:

$$\lambda = (100 - 40)/100 = 0,6.$$

Значение  $C_m = 2,24 \cdot 10^{-4}$  (см. табл. 5.2).

Длина кинетической цепи:

$$v = 10^9 / (2 \cdot 10^4) = 5 \cdot 10^4.$$

Следовательно,

$$\bar{P}_{n,0} = [2,24 \cdot 10^{-4} + (1 + 0,6)/(2 \cdot 5 \cdot 10^4)]^{-1} = 4170.$$

Для экспериментального определения константы  $C_m$  проводят полимеризацию мономера в широком диапазоне соотношений растворитель:мономер и строят график зависимости  $1/\bar{P}_n = f([S]/[M])$ , а константу передачи цепи на мономер оценивают по углу наклона.

**Задача.** Определить константу  $C_m$  при термической полимеризации стирола в тетрахлорэтано, если при различных соотношениях растворитель:мономер

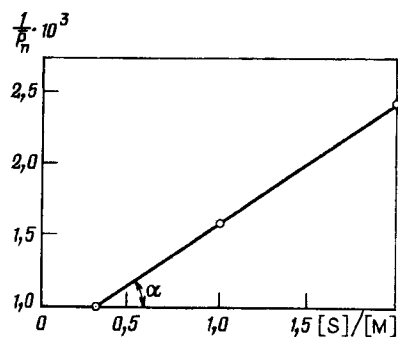


Рис. 5.2. Зависимость  $1/\bar{P}_n = f([S]/[M])$  для термической полимеризации стирола в тетрахло-р-этане

получены следующие значения степени полимеризации:

$[S]/[M]$ .....	0,3	1,0	2,0
$\bar{P}_n$ .....	1000	660	435

Решение. Вычисляем  $1/\bar{P}_n$  для каждого соотношения  $[S]/[M]$ :  $1 \times 10^{-3}$ ;  $1,5 \cdot 10^{-3}$ ;  $2,3 \cdot 10^{-3}$ . Затем строим график зависимости  $1/\bar{P}_n$  от

$[S]/[M]$  (рис. 5.2). Значение константы  $C_M$  находим по тангенсу угла наклона полученной прямой:  $C_M = \text{tg} \alpha = 7,14 \cdot 10^{-4}$ .

На значение  $\bar{P}_n$  и полидисперсность полученного полимера существенное влияние оказывает природа среды, в которой проводится синтез.

Для определения константы передачи кинетической цепи на растворитель  $C_s$  используют отношение скоростей передачи и роста цепи:

$$\frac{d[S]/dt}{d[M]/dt} = C_s \frac{[S]}{[M]} \quad (5.16)$$

Очевидно, что  $C_s$  вычисляется как тангенс угла наклона прямой, построенной в соответствии с уравнением (5.16).

Например, в процессе изотермического синтеза полиакрилонитрила при 60 °С в присутствии 2,2'-азо-бис-изобутиронитрила роль среды, в которой проводится реакция, иллюстрируется следующими данными:

	$C_s$ , дм <sup>3</sup> /(моль · с)
Бензол.....	0,25
Толуол.....	0,60
Хлороформ.....	3,6
Четыреххлористый углерод.....	190
Бутилмеркаптан.....	2000

По мере увеличения  $C_s$  снижается кажущаяся энергия активации процесса передачи цепи на растворитель  $\Delta E_s$ , т. е. ослабляется зависимость  $C_s$  от температуры.

Важным фактором, определяющим комплекс химических и физико-химических свойств синтезируемых полимеров, является их разветвленность, возникающая в результате передачи цепи на полимер. Столкновение активной свободнорадикальной час-

ицы с неактивной макромолекулой может привести к возникновению свободнорадикального центра на ней.

Развитие кинетической цепи обуславливает последовательное присоединение к этому центру молекул мономера и образование ветвлений полимерной цепи.

Значения констант передачи цепи на полимер  $C'_n$  характеризуется для некоторых полимеров следующими данными:

	$C'_n \cdot 10^4$
Полистирол.....	1,27
Поливинилацетат.....	6,23
Полиакрилонитрил.....	1,01
Полиметилметакрилат.....	0,20

Согласно Флори,

$$k = -C'_n [1 + (1/X_M) \ln(1 - X_M)], \quad (5.17)$$

где  $k$  – плотность ветвлений (количество ветвлений, приходящееся на одну макромолекулу);  $X_M$  – степень конверсии.

Задача. В результате полимеризации акрилонитрила при 60 °С в присутствии пероксида водорода как инициатора образуется полимер с выходом 80%. Оцените разветвленность синтезированного полимера.

Решение. Вычислим значение  $k$ :

$$k = -1,01 \cdot 10^{-4} [1 + (1/0,8) \ln(1 - 0,8)] \approx 0,1.$$

Следовательно, одна из 10 полимерных цепей имеет в среднем одно ветвление.

В табл. 5.3 приводятся значения констант скорости роста и обрыва кинетической цепи при радикальной полимеризации для ряда виниловых мономеров.

Вопрос. Пользуясь данными, приведенными в табл. 5.3, определите, как повлияет увеличение температуры на изменение скорости роста и обрыва цепи при свободнорадикальной полимеризации винилхлорида и стирола.

Ответ. Температурная зависимость скорости роста для винилхлорида проявляется в меньшей степени, чем для стирола, а скорости обрыва – в большей. Поэтому повышение температуры полимеризации винилхлорида приводит к получению полимера с меньшей средней молекулярной массой, нежели при синтезе полистирола.

При увеличении концентрации инициатора скорость реакции и выход полимера возрастают, но молекулярная масса полимера уменьшается. Аналогично влияет повышение температуры. Передача кинетической цепи также приводит к снижению средней молекулярной массы.

Образование разветвленных полимерных цепей обусловлено не разветвлением кинетической цепи (т. е. таким цепным процессом, при котором из одного активного центра – свободного радикала – получается несколько новых активных центров), а лишь передачей кинетической цепи на полимер. С увеличением степени превращения разветвленность полимера возрастает.

Таблица 5.3. Константы скорости роста и обрыва цепи при свободнорадикальной полимеризации.

Мономер	$K_p, \text{дм}^3/(\text{моль}\cdot\text{с})$		$\Delta E_p, \text{кДж/моль}$	$K_t \cdot 10^7, \text{дм}^3/(\text{моль}\cdot\text{с})$		$\Delta E_t, \text{кДж/моль}$
	30 °С	60 °С		30 °С	60 °С	
Метакрилонитрил	29	184	42,2	11	2,3	21,0
Стирол	49	145	30,6	0,24	0,30	8,0
Метилметакрилат	350	705	19,7	1,5	1,8	5,0
Метилакрилат	720	2090	29,7	0,22	0,47	21,0
Акрилонитрил	32500	1960	30,3	44000	7800	18,3
Винилацетат	990	2300	26,4	2,0	2,9	13,4
Винилхлорид	6800	12300	15,5	1200	2300	17,6

**Задача.** Передача кинетической цепи на неактивную макромолекулу при синтезе полиметилметакрилата приводит к образованию макрорадикала. Константа этого процесса составляет  $0,2 \cdot 10^{-4}$ . Для условий проведения реакции проследите за изменением плотности ветвления при увеличении степени конверсии, если известно, что среднее значение степени полимеризации  $\bar{P}_n$  полимера составляет 1100. Экспериментально было установлено, что степень полимеризации  $\bar{P}_n$  при  $X_M$  больше 30% меняется незначительно. Какие технологические выводы можно сделать из полученной информации?

**Решение.** Зависимость плотности ветвления от скорости передачи цепи на полимер и от степени конверсии описывается уравнением (5.17).

Для каждого значения  $X_M$  вычислены значения  $\kappa$ :

$X_M, \%$ .....	30	40	50	60	70	80	90	95
$\kappa \cdot 10^5$ .....	3,78	5,54	7,73	10,54	14,40	20,24	31,17	43,07

На основании приведенных расчетов строим график (рис. 5.3). Он показывает, что с увеличением степени превращения (конверсии) исходного мономера  $X_M$  плотность ветвления  $\kappa$  интенсивно возрастает при достаточно глубоких степенях превращения. Поэтому образование разветвленного полимера следует ожидать при увеличении продолжительности реакции.

Зная величину плотности ветвления  $\kappa$  и среднюю молекулярную массу полимера, а также предполагая, что распределение ветвлений носит статистический характер, можно рассчитать долю разветвленных макромолекул, образовавшихся в результате синтеза.

Приняв общую долю мономера равной 1 и учитывая его степень превращения  $X_M$ , а также молекулярную массу образовавшегося полимера, можно рассчитать количество макромолекул в единице массы полимера:  $1 \cdot X_M / \bar{P}_n$ .

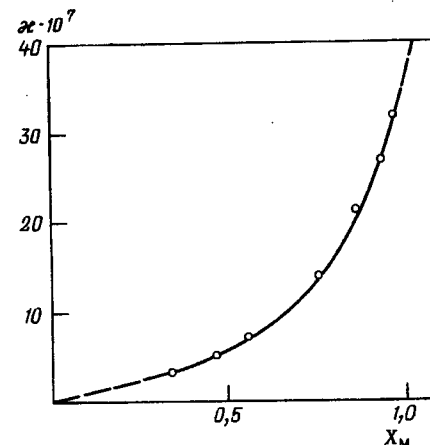
Учитывая также, что плотность ветвлений представляет собой число боковых цепей, приходящееся на макромолекулу, разделив  $\kappa$  на число макроцепей, можно рассчитать количество разветвленных макромолекул.

Для степени превращения исходного мономера  $X_M = 95\%$  имеем

$$\frac{\kappa}{1 \cdot X_M / \bar{P}_n} = \frac{43 \cdot 10^{-7}}{1 \cdot 95 / 1100} = 4,5 \cdot 10^{-2}$$

Таким образом, из каждых 1000 макромолекул 45 являются разветвленными.

Рис. 5.3. Влияние степени конверсии  $X_M$  на плотность ветвлений  $\kappa$  (по Флори) в процессе свободнорадикальной полимеризации



Органическое стекло из такого полимера должно обладать повышенной противоударной прочностью. Такой полимер может быть удачно использован при изготовлении лакокрасочных материалов, но мало пригоден для получения волокон, нитей и тонких пленок — изделий, требующих ориентационного вытягивания.

При полимеризации виниловых мономеров в присутствии переносчика цепи степень полимеризации образующегося полимера уменьшается. Полимеры со степенью полимеризации  $\bar{P}_n = 3 \div 15$  называются теломерами, а процесс их образования — реакцией теломеризации.

**Вопрос.** Объясните, почему продукт теломеризации стирола в тетрахлориде углерода содержит значительно больше хлора, чем при полимеризации в метилхлориде.

**Ответ.** В процессе теломеризации под влиянием свободнорадикальных инициаторов происходит передача кинетической цепи через растворитель. Свободнорадикальные частицы растворителя либо рекомбинируют с растущей теломерной цепью, либо дают начало ее росту. В результате они оказываются составной частью теломерной молекулы. Содержание хлора в метилхлориде меньше, чем в тетрахлориде углерода. Поэтому при одинаковых степенях полимеризации теломеров содержание хлора во втором случае будет выше.

### Глубокая конверсия мономеров при полимеризации

Описанные выше закономерности реакции свободнорадикальной полимеризации правомочны для степеней конверсии мономеров лишь не более 10% при условии отсутствия фазовых превращений в реакционной среде.

При более глубоких степенях превращения мономеров в полимер необходимо учитывать существенно изменяющиеся физико-химические условия реакционной среды. В процессе синтеза часто наблюдается при больших конверсиях мономеров аномальное [по сравнению с предсказываемой уравнениями (5.3) и (5.4)] возрастание скорости полимеризации — явление, получившее название "гель-эффекта", "эффекта Тромодорфа".

Если полимеризовать метилметакрилат, предварительно растворив в нем полиметилметакрилат, то самоускорение синтеза наблюдается в самом начале полимеризации.

Гель-эффект не связан с саморазогревом реакционной смеси, несмотря на то что реакция полимеризации экзотермична, а определяется вязкостью реакционной среды. Рост вязкости среды качественно меняет динамику протекания процессов в реакционной среде.

Повышение вязкости приводит к усилению "эффекта клетки", что снижает эффективность инициатора. Диффузионный механизм выхода из "клетки" подавляется, а роль радикал-акцепторного механизма не возрастает, а тоже падает, потому что концентрация мономера (основного акцептора свободных радикалов) снижается. Так, например, при увеличении вязкости в результате полимеризации стирола в бензоле с 0,360 до 1,030 Па · с эффективность инициатора  $f_3$  2,2'-азо-бис-изобутиронитрила снижается с 0,413 до 0,288. Значения  $f_3$  пероксида бензоила при полимеризации стирола в тетрахлориде углерода при возрастании вязкости среды в этих же пределах изменяются еще больше – с 0,82 до 0,36.

Эффективность инициатора  $f_3$  в процессе полимеризации можно вычислить по следующей формуле:

$$f_3 = \frac{[M]_0 X_M}{\bar{P}_n [I]_0 [1 - \exp(-K_d t)]} \quad (5.18)$$

где  $[I]_0$ ,  $[M]_0$  – начальные концентрации инициатора и мономера соответственно, моль/дм<sup>3</sup>;  $\bar{P}_n$  – среднечисленная степень полимеризации;  $X_M$  – степень превращения мономера.

Отношение  $[M]_0 X_M / \bar{P}_n$  соответствует количеству образовавшихся материальных цепей. Произведение  $[I][1 - \exp(-K_d t)]$  отвечает количеству образовавшихся радикалов.

Изменение вязкости среды приводит к изменению порядка реакции по инициатору. Так, для винилацетата при степени превращения  $X_M = 0,15 \div 0,25$  порядок реакции  $n$  уменьшается с 0,5 до 0,3, а затем снова увеличивается и при степени конверсии более 40% становится равным единице.

Очень существенно отражается увеличение вязкости реакционной среды на процессах роста макрорадикалов и их обрыва. Например, при полимеризации бутилметакрилата увеличение степени превращения  $X_M$  до 70% приводит к уменьшению константы роста  $K_p$  с  $2,93 \cdot 10^{-3}$  в начале реакции до  $0,044 \times 10^{-3}$  дм<sup>3</sup>/(моль · с) и еще более значительно уменьшению константы обрыва  $K_o$  – с  $4,8 \cdot 10^{-8}$  до  $0,0073 \cdot 10^{-8}$  дм<sup>3</sup>/(моль · с).

Зависимость  $K_p$  и  $K_o$  от вязкости среды иллюстрируется следующими эмпирическими уравнениями:

константа скорости роста цепи  $K_p$  для винилацетата связана с вязкостью соотношением

$$K_p / K'_p = 1 + 0,65 \cdot 10^{-6} (\eta' / \eta_0), \quad (5.19)$$

а обрыва –

$$K_o / K'_o = 0,76 + 0,24 [(\eta' / \eta_0)^{0,2} + 10^{-3} (\eta' / \eta_0)^{1,5}], \quad (5.20)$$

где  $K_p$ ,  $K_o$ ,  $\eta_0$  – соответственно константы реакций роста и обрыва цепи и эффективная вязкость реакционной смеси при  $X_M = 5\%$ ;  $K'_p$ ,  $K'_o$ ,  $\eta'$  – соответственно константы скорости реакций, роста и обрыва цепи и эффективная вязкость при  $X_M = 60\%$ .

Сопоставление этих уравнений показывает, что, во-первых, с увеличением вязкости значения  $K_p$  и  $K_o$  уменьшаются, а во-вторых,  $K_o$  значительно более чувствительна к величине эффективной вязкости среды, чем  $K_p$ . Отношение  $K_p^2 / K_o$  с увеличением степени превращения растет, а следовательно, растет и скорость реакции полимеризации. Значения  $K_p$  начинают существенно изменяться при  $X_M > 0,5$ . Очевидно, что увеличение вязкости приводит к замедлению диффузионных процессов. В реакции роста макрорадикала принимают участие и макро-, и микрочастицы, т. е. макрорадикал и молекула мономера. Вместе с тем обрыв цепи происходит легче всего за счет рекомбинации двух макрорадикалов. Поэтому  $K_p$  должна уменьшаться значительно медленнее, чем  $K_o$ , а вместе с тем их отношение должно расти, и, следовательно, должна возрастать скорость полимеризации в целом, что и наблюдается как гель-эффект. Диффузионные ограничения с ростом вязкости для малых молекул возрастают в значительно меньшей мере, чем для громоздких макрорадикалов. Кроме того, макрорадикалы по мере увеличения степени полимеризации, находясь в растворенном состоянии, будут стремиться занять термодинамически наиболее выгодную конформацию статистического клубка.

Такой клубок моделируется эллипсоидом вращения с полуосями  $b/a$  (см. гл. 2). Собственно полимерная молекула (макрорадикал) занимает лишь около 3% объема клубка. Остальная часть его занята реакционной средой.

Увеличение степени полимеризации  $\bar{P}_n$  макрорадикала приводит к увеличению размеров статистического клубка и в результате – к возрастанию вязкости раствора [см. уравнения (2.42) и (2.43)]. Это приводит к усилению "эффекта клетки", что проявляется в замедлении процессов диффузии макрорадикалов.

При малых степенях конверсии ( $X_M < 0,1$ ) порядок реакции обрыва цепи  $n \approx 2$ , а при  $X_M > 0,6$  он уменьшается до 1,5 – 1,6, т. е. доля рекомбинаций радикалов уменьшается.

Однако увеличение вязкости среды на 4 – 5 десятичных порядков приводит к снижению  $K_o$  в 10 – 100 раз. В связи с этим гель-эффект может быть объяснен не только изменением вязкости среды, но и конформацией макромолекулярных радикалов, их равновесной гибкостью (см. гл. 2).

Кинетика полимеризации при глубоких степенях превращения обусловлена изменением не только  $K_o$ , но и  $K_d$ ,  $K_p$ ,  $V_i$  [ $M^*$ ].

**Задача.** Полимеризация метилметакрилата в блоке производится в промышленном реакторе в присутствии пероксида бензоила. Подъем температуры в реакторе до 95 °С происходит со скоростью 1 град/мин. После этого реакция проводится в изотермическом режиме. Концентрация инициатора составляет 0,1 моль/дм<sup>3</sup>.

Рассчитайте концентрацию мономера в реакционной смеси на момент достижения изотермического режима, если известно, что  $K_p^{60} = 0,705 \times 10^3$  дм<sup>3</sup>/(моль · с),  $\Delta E_p = 19,7$  кДж/моль (см. табл. 5.3).  $K_o^{60} = 2,55 \times 10^7$  дм<sup>3</sup>/(моль · с),  $\Delta E_o = 5,02$  кДж/моль;  $K_d^{85} = 4,7 \cdot 10^{-5}$  дм<sup>3</sup>/(моль · с),  $\Delta E_d = 124,32$  кДж/моль; коэффициент эффективности инициатора  $f_i = 0,7$ .

**Решение.** Скорость инициирования, учитывая высокую энергию активации разложения инициатора, будет зависеть главным образом от концентрации радикалов в реакционной смеси, а их количество определяется температурой:

$$[R^*] = 2[I]_0 \left[ 1 - f_i K_d^{T_1} \exp\left(\frac{\Delta E_o (T_2 - T_1)}{R T_1 T_2}\right) \right]$$

Скорость инициирования может быть рассчитана по уравнению

$$V_i = K_i [M] [R^*].$$

Концентрация мономера на момент начала реакции будет составлять

$$[M]_0 = \rho / M_0 = 936 / 100 = 9,36 \text{ моль/дм}^3,$$

где  $\rho$  – плотность метилметакрилата, кг/м<sup>3</sup>.

Скорость реакции полимеризации метилметакрилата может быть описана уравнением

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]_t} = \frac{K_p}{K_o^{1/2}} [M]^{3/2} \left\{ K_i \cdot 2[I]_0 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\Delta E_d (T_2 - T_1)}{R T_1 T_2}\right) \right] \right\}^{1/2} t.$$

Кроме процессов инициирования и распада инициатора следует учесть и температурное изменение констант роста и обрыва цепи.

Для расчета констант скорости реакций по известной величине константы скорости и энергии активации процесса можно воспользоваться уравнениями

$$K_p^{T_2} = K_p^{T_1} \exp\left(\frac{\Delta E_p}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right);$$

$$K_o^{T_2} = K_o^{T_1} \exp\left(\frac{\Delta E_o}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right).$$

Учитывая, что скорость подъема температуры составляет 1 град/мин, в результате расчета по приведенным выше уравнениям получаем

$$\ln[M]_{95} = 1,3693 \text{ и, соответственно, } [M] = 3,93 \text{ моль/дм}^3.$$

Поэтому превращение мономера за время разогрева реактора составит

$$\frac{9,36 - 3,93}{9,36} 100 = 57,99 \approx 58\%.$$

### Способы проведения полимеризации

Полимеризация в газовой фазе в зависимости от применяемого инициатора может проводиться как в присутствии, так и в отсутствие инициаторов. Таким методом получают, например, полиэтилен низкой плотности.

Полимеризация в блоке жидких мономеров может осуществляться в присутствии или в отсутствие инициаторов (катализаторов). Вязкость системы постепенно возрастает, и в результате образуется сплошная масса (блок) твердого полимера.

Этим способом получают полистирол, полиметилметакрилат и др. Если образующийся полимер растворим в мономере, то образуются прозрачные стекла, если нерастворим – обычно получают непрозрачную дисперсию полимера в мономере.

Полимеризация в растворе может осуществляться в двух вариантах.

1. Мономер и полимер растворимы в растворителе. В результате полимеризации образуется раствор полимера. Этот вариант процесса называется "лаковой" полимеризацией и является гомофазным. Так, например, получают волокнообразующие полимеры и сополимеры акрилонитрила.

2. Мономер растворим (хотя бы частично), а полимер нерастворим в растворителе ("псевдогетерогенная", или гетерофазная, полимеризация). Примером может служить полимеризация акрилонитрила в воде.

Гетерофазная полимеризация реализуется при сосуществовании нескольких фаз (в гетерогенных системах), когда процесс может протекать одновременно в каждой фазе, а также на границе раздела фаз. Гетерофазная полимеризация может быть:

- эмульсионной (латексной);
- суспензионной (гранульной, бисерной).

В качестве дисперсионной среды в обоих случаях обычно используют воду. Для стабилизации дисперсии мономера (и полимера) вводят различные эмульгирующие добавки.

При эмульсионной полимеризации эмульгатор образует мицеллы, в которые входят мономер и образующийся полимер; в этом случае обычно применяют водорастворимый инициатор.

При полимеризации в суспензии капельки мономера, более крупные по размеру, стабилизируются какой-нибудь специальной добавкой (желатиной, карбоксиметилцеллюлозой); инициатор растворим в мономере.

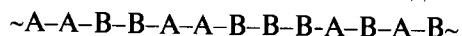
Полимеризация в твердом состоянии происходит при физическом иницировании процесса вблизи температуры плавления кристаллического мономера. Часто скорость полимеризации приближается к скорости взрыва.

### 5.1.2. Радикальная сополимеризация

При полимеризации смеси двух или более мономеров очень часто образуется не смесь гомополимеров, а новый продукт, в котором все типы мономерных единиц распределены вдоль каждой полимерной цепи. Такой продукт называется сополимером, а реакция, при которой он образуется, – сополимеризацией.

Физические свойства сополимеров в основном определяются природой, относительным количеством и расположением мономерных единиц вдоль цепи. Различают статистические сополимеры, блок-сополимеры и привитые (или "графт"-) сополимеры.

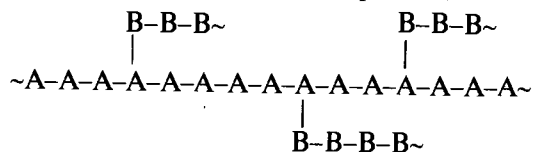
Статистические сополимеры характеризуются случайным распределением различных звеньев вдоль цепи:



Макромолекулы блок-сополимеров построены из чередующихся последовательностей, "блоков" однотипных полимерных звеньев:



Привитые ("графт"-) сополимеры отличаются присутствием привитых к основной полимерной цепи боковых цепей:



#### Статистическая сополимеризация

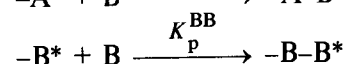
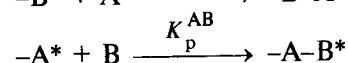
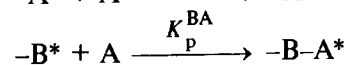
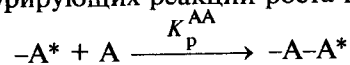
Соотношение мономерных звеньев в полимере часто отличается от соотношения мономеров в исходной смеси. Относительная тенденция мономерных единиц к включению в полимерные цепи не соответствует в общем случае их относительным скоростям при гомополимеризации. Действительно, некоторые мо-

номеры, например малеиновый ангидрид, легко образуют сополимеры, но не проявляют склонности к образованию полимеров.

При рассмотрении проблемы строения сополимеров целесообразно принять следующие допущения:

- 1) реакционная способность растущего радикала не зависит от длины его материальной цепи;
- 2) реакционная способность растущего радикала определяется только тем мономерным звеном, на котором локализован неспаренный электрон, и не зависит от чередования звеньев в макрорадикале;
- 3) при достаточной длине макрорадикала мономер расходуется только на продолжение роста и не участвует в реакциях переноса;
- 4) процесс стационарен.

Образование двойных сополимеров – результат четырех конкурирующих реакций роста цепи:



При этих условиях скорости расхода мономеров А и В выражаются уравнениями

$$-d[A]/dt = K_p^{AA}[A^*][A] + K_p^{BA}[B^*][A]; \quad (5.21)$$

$$-d[B]/dt = K_p^{AB}[A^*][B] + K_p^{BB}[B^*][B]. \quad (5.22)$$

Принимая, что  $K_p^{AA}/K_p^{AB} = r_1$  и  $K_p^{BB}/K_p^{BA} = r_2$ , где  $r_1$  и  $r_2$  – относительные реакционные способности соответственно мономеров А и В, получаем уравнение состава сополимера в каждый конкретный момент реакции:

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A]}{[B]} \frac{r_1[A] + [B]}{[A] + r_2[B]}. \quad (5.23)$$

Для каждой пары мономеров параметры  $r_1$  и  $r_2$  характеризуют отношения реакционных способностей мономеров. Значение  $r_i$  является отношением константы скорости реакции определенного макрорадикала, в котором неспаренный электрон локали-

зован на мономере, являющемся конечным звеном цепи, к константе скорости реакции его с другим мономером в системе. Величина  $r_1 > 1$  означает, что активный центр должен легче реагировать с одноптипным мономером, а  $r_1 < 1$  — преимущественно с другим мономером. Значения  $r_i$  не зависят от способа выражения концентраций мономеров. Состав сополимера зависит от относительных концентраций мономеров в исходной смеси и не зависит от разбавления и общей скорости реакции. Изменение  $r_1$  и  $r_2$  свидетельствует об изменении механизма реакции.

Состав статистического сополимера не зависит от общей скорости процесса сополимеризации и от природы инициатора. Для оценки среднего состава сополимера при различных степенях превращения при известных значениях  $r_1$  и  $r_2$  или же для вычисления  $r_1$  и  $r_2$  по известному составу исходной смеси мономеров и состава сополимера пользуются интегральным уравнением Майо-Льюиса.

$$\lg \frac{[A]}{[A_0]} = \frac{r_1}{1-r_1} \lg \frac{[A_0][B]}{[A][B_0]} - \frac{1-r_1r_2}{(1-r_1)(1-r_2)} \times \lg \frac{(r_2-1)([B]/[A]) - (1-r_2)}{(r_2-1)([B_0]/[A_0]) - (1-r_1)}, \quad (5.24)$$

где  $[A_0]$ ,  $[B_0]$  и  $[A]$ ,  $[B]$  — соответственно начальные и конечные концентрации мономеров.

На практике при малых степенях превращения удобно пользоваться упрощенными уравнениями:

$$C = \frac{(P-1) + \sqrt{(1-P)^2 + 4Pr_1r_2}}{2r_2}; \quad (5.25)$$

$$P = (C^2r_1 + C)/(r_2 + C), \quad (5.26)$$

где  $C$  и  $P$  — мольное соотношение мономеров в исходной смеси и в сополимере соответственно.

Зная  $r_1$  и  $r_2$ , можно рассчитать примерный состав исходной смеси мономеров для получения сополимера определенного состава.

**Задача.** Рассчитать соотношение мономеров в исходной смеси, если сополимер должен содержать 75% акрилонитрила (АН) и 25% метилакрилата (МА) [ $r_1 = 0,67$ , а  $r_2 = 1,26$ ].

**Решение.** Молекулярная масса элементарного звена АН — 53, МА — 86. Рассчитываем мольное соотношение мономеров в сополимере ( $P$ ), а затем, вос-

пользовавшись формулой (5.25), — в исходной смеси мономеров ( $C$ ):

$$P = \frac{75/53}{25/86} = 4,86;$$

$$C = \frac{(4,84 - 1) + \sqrt{(1 - 4,84)^2 + 4 \cdot 4,84 \cdot 0,67 \cdot 1,26}}{2 \cdot 0,67} = 7,0.$$

Следовательно, в исходной смеси на 1 моль метилакрилата должно приходится 7 молей акрилонитрила. Вычислим содержание в исходной смеси акрилонитрила  $X_1$  и метилакрилата  $X_2$  [% (мас.)]:

$$X_1 = \frac{53 \cdot 7}{53 \cdot 7 + 86 \cdot 1} \cdot 100 = 81,2\% \text{ (мас.);}$$

$$X_2 = 100 - 81,2 = 18,8\% \text{ (мас.).}$$

**Задача.** Рассчитать соотношение мономеров в сополимере и содержание в нем азота и хлора, если исходная смесь мономеров содержала 76% акрилонитрила и 24% винилиденхлорида.

**Решение.** Рассчитаем мольное соотношение мономеров в исходной смеси (молекулярная масса винилиденхлорида равна 97):

$$C = \frac{76/53}{24/97} = 5,8.$$

По формуле (5.26) рассчитываем мольное соотношение мономеров в сополимере:  $P = 5,9$ .

Таким образом, в сополимере на 1 моль винилиденхлорида приходится 5,9 моль акрилонитрила. Вычислим содержание в сополимере акрилонитрила —  $X_1$  и винилиденхлорида —  $X_2$ , а также хлора —  $X_{Cl}$  и азота —  $X_N$  в % (мас.):

$$X_1 = \frac{53 \cdot 5,9}{53 \cdot 5,9 + 97 \cdot 1} \cdot 100 = 76,3\% \text{ (мас.);}$$

$$X_2 = \frac{97 \cdot 1}{53 \cdot 5,9 + 97 \cdot 1} \cdot 100 = 23,7\% \text{ (мас.);}$$

$$X_{Cl} = \frac{35,5 \cdot 2}{53 \cdot 5,9 + 97 \cdot 1} \cdot 100 = 17,3\% \text{ (мас.);}$$

$$X_N = \frac{14 \cdot 5,9}{53 \cdot 5,9 + 97 \cdot 1} \cdot 100 = 20,17\% \text{ (мас.).}$$

**Задача.** Рассчитать состав исходной смеси мономеров винилацетата и винилхлорида, если необходимо получить сополимер, содержащий 22,5% (мас.) хлора.

**Решение.** Для решения этой задачи необходимо по содержанию в сополимере хлора рассчитать состав сополимера. Расчет может быть проведен двумя способами.

1) Примем следующие обозначения:  $M_1$  — молекулярная масса винилацетата ( $M_1 = 86$ );  $M_2$  — молекулярная масса винилхлорида ( $M_2 = 62,5$ );  $m_1$  — мольная доля винилацетата в сополимере;  $m_2$  — мольная доля винилхлорида в сополимере;  $X_{Cl}$  — содержание хлора в сополимере, % (мас.).

Содержание хлора в сополимере выражается следующим уравнением:

$$X_{Cl} = \frac{35,5m_2}{M_1m_1 + M_2m_2} \cdot 100.$$

Принимая во внимание, что  $m_2 = 1 - m_1$ , рассчитываем  $m_1$  и  $m_2$ :

$$m_1 = \frac{3550 - M_2X_{Cl}}{3550 + X_{Cl}(M_1 - M_2)} = 0,53; m_2 = 0,47.$$

Рассчитываем содержание в сополимере винилацетата  $X_1$  и винилхлорида  $X_2$ :

$$X_1 = \frac{86 \cdot 0,53}{86 \cdot 0,53 + 62,5 \cdot 0,47} 100 = 60,3\% \text{ (мас.);}$$

$$X_2 = 39,7\% \text{ (мас.).}$$

2) Рассчитываем теоретическое содержание хлора в винилхлориде  $X_{Cl}$ :

$$X_{Cl} = (35,5/62,5)100 = 56,8\% \text{ (мас.).}$$

Зная по условию задачи содержание хлора в сополимере, определяем содержание винилхлорида  $X_2$  и винилацетата  $X_1$ :

$$X_2 = (22,5/56,8)100 = 39,7\% \text{ (мас.); } X_1 = 60,3\% \text{ (мас.).}$$

Отсюда находим  $m_1$  и  $m_2$ :

$$m_2 = \frac{39,7}{62,5 \cdot 39,7/62,5 + 60,3/86} = 0,47; m_1 = 0,53.$$

По формуле (5.25) находим  $C = 2,61$ .

Следовательно, в исходной смеси мономеров на 1 моль винилхлорида приходится 2,61 моль винилацетата, или

$$X_1 = \frac{2,61 \cdot 86}{2,61 \cdot 86 + 62,5 \cdot 1} 100 = 78,2\% \text{ (мас.);}$$

содержание винилхлорида  $X_2 = 21,8\% \text{ (мас.).}$

Если оба мономера обладают одинаковой реакционной способностью по отношению к растущим цепям, оканчивающимся любым типом радикалов, то

$$dA]/d[B] = r_1[A]/[B].$$

Этот случай называется "идеальной сополимеризацией". Соотношение величин  $r_1$  и  $r_2$  определяет порядок чередования мономерных звеньев в сополимере.

Наблюдается формальная аналогия между кривыми "состав смеси мономеров – состав полимера" и "состав жидкости – состав пара". По аналогии с перегонкой двухкомпонентных смесей состав мономерной смеси называют "азеотропным", когда

$$[A]/[B] = (1 - r_2)/(1 - r_1).$$

Так как  $r_1$  и  $r_2$  имеют положительные значения, то условие осуществления азеотропной сополимеризации состоит в том, чтобы оба отношения реакционных способностей мономеров были одновременно больше или меньше единицы (рис. 5.4). Первый случай, т. е.  $r_1 > 1$  и  $r_2 > 1$ , который указывал бы на тенденцию обоих мономеров к независимой конкурентной полимеризации, экспериментально не наблюдался. Теоретически же возможны четыре случая относительной реакционной способности мономеров:

1)  $r_1 < 1$  и  $r_2 < 1$ . В этом случае азеотроп существует; кривая зависимости состава сополимера от состава мономерной смеси

Рис. 5.4. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси мономеров:

1 -  $r_1 < 1, r_2 < 1$ ; 2 -  $r_1 > 1, r_2 > 1$ ; 3 -  $r_1 > 1, r_2 < 1$ ; 4 -  $r_1 < 1, r_2 > 1$

пересекает "азеотропную линию" в точке, соответствующей азеотропному составу данной сополимерной системы (см. рис. 5.4, кривая 1);

2)  $r_1 > 1$  и  $r_2 > 1$ . Азеотроп существует; этот вариант экспериментально не наблюдался (см. рис. 5.4, кривая 2);

3)  $r_1 > 1$  и  $r_2 < 1$ . Азеотропа нет; сополимер обогащен мономером А (см. рис. 5.4, кривая 3);

4)  $r_1 < 1$  и  $r_2 > 1$ . Азеотропа нет; сополимер обогащен мономером В (см. рис. 5.4, кривая 4).

По мере расходования одного из мономеров состав сополимера изменится.

В Приложении 9 приведены константы сополимеризации некоторых волокнообразующих мономеров.

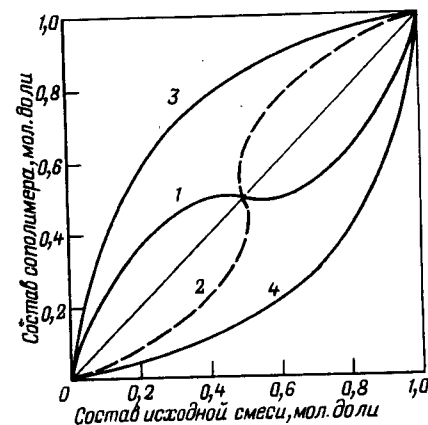
Изменение состава сополимера по мере исчерпания одного из мономеров приводит к тому, что фракционный состав сополимеров характеризуется различиями не только в степенях полимеризации, но и в химическом составе отдельных фракций.

#### Методы оценки относительной реакционной способности мономеров

Обычный способ оценки  $r_1$  и  $r_2$  для данной пары мономеров заключается в определении состава сополимеров, образованных из нескольких мономерных смесей различного состава. Во избежание необходимости использовать интегральную форму уравнения сополимеризации при последующей оценке данных желательно, чтобы степень превращения (конверсия) не превышала 10%.

При известных составах исходной смеси мономеров и образующегося сополимера для определения  $r_1$  и  $r_2$  удобно пользоваться графическим методом Майо – Льюиса.

Для начальных стадий превращения можно принять концентрации мономеров  $[A]$  и  $[B]$  величинами постоянными и считать  $d[A]$  и  $d[B]$  концентрациями мономерных звеньев в сополимере.





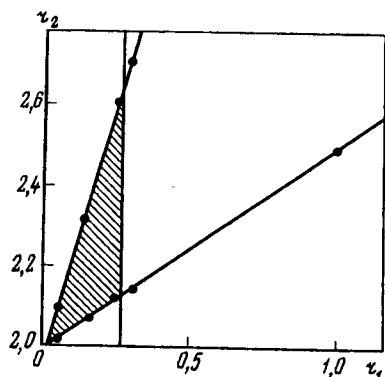


Рис. 5.5. Графическое определение относительной реакционной способности мономеров  $r_1$  и  $r_2$  по Майо-Льюису

Преобразуя уравнение (5.23), получаем следующее выражение:

$$r_2 = \frac{[A]}{[B]} \left[ \frac{d[B]}{d[A]} \left( 1 + \frac{[A]}{[B]} r_1 \right) - 1 \right] \quad (5.27)$$

Очевидно, что в соответствии с уравнением (5.27) величина  $r_2$  линейно зависит от  $r_1$ . Значения  $[A]$ ,  $[B]$ ,  $d[A]$  и  $d[B]$  являются некоторыми параметрами. Каждая пара этих параметров дает прямую линию в системе координат  $r_1$  и  $r_2$ , т. е. на основании одного опыта можно построить прямую линию, а по точке пересечения линий, полученных в результате двух опытов, определить значения  $r_1$  и  $r_2$  для изучаемой системы (рис. 5.5). Но, как правило, получают три или более линий, которые из-за ошибок эксперимента не пересекаются в одной точке, а ограничивают некоторую область наиболее вероятных значений  $r_1$  и  $r_2$ .

**Задача.** Определить константы сополимеризации акрилонитрила с 2-метил-5-винилпиридином, если при степени превращения 5% мольные доли акрилонитрила в мономерной смеси и в сополимере были следующие (1 - 5 - номера опытов):

	1	2	3	4	5
В исходной смеси	0,2	0,4	0,5	0,75	0,9
В сополимере	0,1	0,2	0,25	0,46	0,7

**Решение.** По формуле (5.27) рассчитываем  $r_1$  и  $r_2$ .

Из опыта 1:

$$a) r_1 = 1; r_2 = (0,2/0,8)\{(0,9/0,1)[1 + (0,2/0,8)1] - 1\} = 2,56;$$

$$б) r_1 = 0,1; r_2 = 2,056.$$

Из опыта 3:

$$a) r_1 = 1; r_2 = \frac{0,5}{0,5} \left[ \frac{0,75}{0,25} \left( 1 + \frac{0,5}{0,5} \cdot 1 \right) - 1 \right] = 5;$$

$$б) r_1 = 0,1; r_2 = 1(3 \cdot 1,1 - 1) = 2,3;$$

$$в) r_1 = 0,2; r_2 = 1(3 \cdot 1,2 - 1) = 2,6.$$

Из опыта 5:

$$a) r_1 = 0,1; r_2 = (0,9/0,1)\{(0,3/0,7)[1 + (0,9/0,1)0,1] - 1\} = -9,8;$$

$$б) r_1 = 0,2; r_2 = 9\{(0,3/0,7)(1 + 9 \cdot 0,2) - 1\} = 1,8;$$

$$в) r_1 = 0,25; r_2 = 9\{(0,3/0,7)(1 + 9 \cdot 0,25) - 1\} = 3,5.$$

На основании этих расчетов строим график зависимостей  $r_2 = f(r_1)$  (см. рис. 5.5). Область, ограниченная тремя пересекающимися прямыми, является областью наиболее вероятных значений  $r_1$  и  $r_2$ . Координаты точки пересечения трех медиан заштрихованного треугольника являются искомыми значениями  $r_1$  и  $r_2$ :

$$r_1 = 0,12; r_2 = 2,35.$$

Для вычисления значений  $r_1$  и  $r_2$  различных пар сомономеров применяется также метод Фейнмана - Росса. Сущность этого метода заключается в следующем.

Обозначим в уравнении (5.23)

$$d[A]/d[B] = f; [A]/[B] = F.$$

Тогда

$$\frac{F}{f}(f-1) = r_1 \frac{F^2}{f} - r_2 \quad (5.28)$$

Очевидно, что это уравнение прямой  $y = \varphi(x)$ , где  $y = F(f-1)/f$ , а  $x = F^2/f$ . По данным эксперимента строим график зависимости  $y = \varphi(x)$ . Каждый опыт дает точку на этом графике, а серия опытов - прямую. Угловой коэффициент прямой соответствует значению  $r_1$ , а отрезок, отсекаемый на оси ординат, - значению  $r_2$  с обратным знаком.

Для решения задачи рассчитываем значения  $F$  и  $f$ , а также  $y$  и  $x$ .

$F$	0,25	0,66	1,0	3,0	9,0
$f$	0,11	0,25	0,33	0,85	2,33
$y$	2,022	1,98	2,03	0,53	5,13
$x$	0,568	1,742	3,030	10,588	34,764

Строим график  $y = \varphi(x)$  и определяем значения  $r_1$  и  $r_2$ :  $r_1 = 0,12$  и  $r_2 = 2,41$  (рис. 5.6).

Можно также проводить расчет параметров прямой  $y = \varphi(x)$  методом наименьших квадратов:  $y = -2,47 + 0,25x$ ;  $\sigma^2 = 5,68 \cdot 10^{-2}$ .

Способность различных виниловых мономеров к полимеризации и сополимеризации определяется стерическими факторами (способностью заместителей экранировать двойную связь) и степенью поляризации.

Для полуколичественной оценки констант сополимеризации применяется метод "Q - e". Каждая константа роста сополимерной цепи выражается четырьмя параметрами, представляющими реакционные способности и полярности обеих реагирующих частиц:

$$K_p^{AA} = q_A Q_A \exp(-e_A^2); K_p^{AB} = q_A Q_B \exp(-e_A e_B);$$

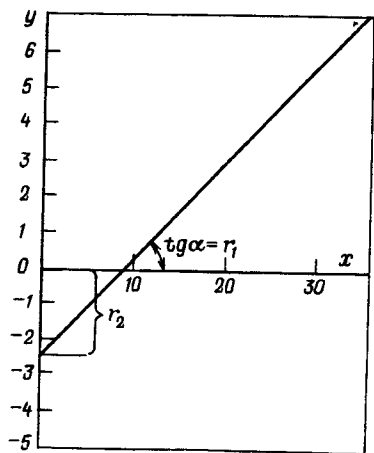


Рис. 5.6. Графическое определение относительной реакционной способности мономеров  $r_1$  и  $r_2$  по Фейнману-Россу

$$K_p^{BB} = q_B Q_B \exp(-e_B^2); K_p^{BA} = q_B Q_A \exp(-e_A e_B), \quad (5.29)$$

где  $q$  и  $Q$  – величины, пропорциональные реакционной способности макро-радикала и мономера соответственно;  $e_A$  и  $e_B$  – величины, характеризующие полярность мономеров А и В соответственно.

Значение  $e$  можно вычислить по следующей формуле:

$$e = C_3 / \sqrt{r D_3 k T}, \quad (5.30)$$

где  $C_3$  – заряд;  $r$  – расстояние между зарядами в активированном комплексе;  $D_3$  – эффективная диэлектрическая проницаемость;  $k$  – константа Больцмана;  $T$  – температура.

При этом допускается, что заряды молекулы мономера и макро-радикала равны и постоянны, а константы сополимеризации не зависят от диэлектрической проницаемости реакционной среды.

Тем не менее, если на основании опытов по сополимеризации некоторых мономеров приписать им характеристические величины  $Q$  и  $e$ , то можно вычислить величину констант сополимеризации и для других бинарных или многокомпонентных систем, включающих эти же мономеры. Схема " $Q - e$ " – это полупирический способ определения констант сополимеризации мономеров в таких системах, где они не были определены экспериментально. Значения  $r_i$ ,  $Q$  и  $e$  связаны соотношениями

$$\begin{aligned} r_1 &= (Q_A/Q_B) \exp[-e_A(e_A - e_B)]; \\ r_2 &= (Q_A/Q_B) \exp[-e_B(e_B - e_A)] \end{aligned} \quad (5.31)$$

В Приложении 10 приведены значения  $Q$  и  $e$  для ряда мономеров, определенные на основе данных по сополимеризации. При этом в качестве основного мономера сравнения был выбран стирол и для него принято  $Q = 1,0$  и  $e = -0,8$ .

**Задача.** Для системы стирол – метилакрилат  $r_1 = 0,75$ ;  $r_2 = 0,20$ . Рассчитать  $Q$  и  $e$  для метилакрилата. Значения  $Q$  и  $e$  для стирола принять стандартными.

**Решение.** Решая систему уравнений (5.31), получаем

$$\ln(r_1 r_2) = -(e_A - e_B)^2. \quad (5.32)$$

$$\text{Отсюда } e_A = e_A \pm \sqrt{-\ln(r_1 r_2)} = -0,8 \pm 1,377; \\ e_B = 0,577; e_B' = -2,177.$$

Значения  $e$  должны быть положительными. Тогда, подставляя в одно из уравнений положительное значение  $e_B$ , находим  $Q_B$ :

$$a) 0,75 = (1/Q_B) \exp[0,8(-0,8 - 0,577)]; Q_B = 0,44;$$

$$b) 0,2 = Q_B \exp[-0,577(0,577 + 0,8)]; Q_B = 0,44.$$

Следовательно, для метилакрилата  $Q_B = 0,44$ ;  $e_B = 0,577$ .

**Задача.** Пользуясь данными Приложения 10, вычислить теоретические значения  $r_1$  и  $r_2$  для процесса свободнорадикальной сополимеризации винилхлорида и акриловой кислоты.

**Решение.** Для акриловой кислоты:  $Q_A = 0,27$ ;  $e_A = 0,59$ . Винилхлорид характеризуется  $Q_B = 0,02$ ;  $e_B = 0,2$ .

Значения  $r_1$  и  $r_2$  определяем, пользуясь уравнениями (5.31):

$$r_1 = (0,27/0,02) \exp[-0,59(0,59 - 0,2)] = 11;$$

$$r_2 = (0,02/0,27) \exp[-0,2(0,2 - 0,59)] = 0,08.$$

**Задача.** Рассчитать  $Q_A$  и  $e_A$  для акрилонитрила при сополимеризации его с винилхлоридом.

**Решение.** Из Приложений 9 и 10 находим: для винилхлорида по стиролу значения  $Q_B = 0,024$  и  $e_B = 0,2$ ;  $r_1 = 3,28$  и  $r_2 = 0,2$ .

Из уравнения (5.32)

$$e_A = e_B \pm \sqrt{-\ln(r_1 r_2)} = 0,2 \pm 1,43; e_A' = -1,21; e_A'' = 1,63.$$

Известно, что значение  $e$  для полимеров акриловой кислоты положительно. Поэтому принимаем для акрилонитрила  $e_A = 1,63$ . Подставляя в первое уравнение (5.31) рассчитанные величины, получаем

$$3,28 = (Q_A/0,024) \exp[-1,63(1,63 - 0,2)].$$

Отсюда  $Q_A = 0,3$ .

Если исследовать полимеризацию  $x$  различных мономеров с мономером, для которого известны значения  $Q$  и  $e$ , то полученные величины  $Q$  и  $e$  для остальных мономеров позволяют предсказать константу сополимеризации для  $x(x-1)/2$  других комбинаций мономеров.

#### Чередование мономеров в цепи

Чередование мономерных звеньев в макромолекуле сополимера обуславливается соотношением величин  $r_1$  и  $r_2$ . Тенденция к чередованию оценивается произведением  $r_1 r_2$  и усиливается, когда  $r_1 r_2$  стремится к нулю.

Если мономеры имеют одинаковую реакционную способность по отношению ко всем радикалам, то  $r_1 r_2 = 1$  и склонности к чередованию не наблюдается. Если же звенья строго чередуются, то  $r_1 r_2 = 0$ . Произведение  $r_1 r_2$  связано с полярностью мономеров следующим вытекающим из уравнения (5.32) соотношением:

$$r_1 r_2 = \exp[-(e_A - e_B)^2]. \quad (5.33)$$

Применение статистических методов позволяет оценить вероятность присоединения одинаковых мономеров в процессе

роста цепи, т. е. вероятность процесса  $\sim B-A^* + A \rightarrow \sim B-A-A^*$ :

$$W_1 = \frac{r_1[A]}{r_1[A] + [B]}, \quad (5.34)$$

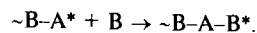
а также вероятность чередования разных мономеров, т. е. вероятность процесса  $\sim B-A^* + B \rightarrow \sim B-A-B^*$ :

$$W_2 = \frac{[B]}{r_1[A] + [B]}. \quad (5.35)$$

Здесь  $[A]$  и  $[B]$  – содержание мономеров в сополимере.

**Задача.** Рассчитать вероятность чередования различных мономеров в сополимере стирол – метилметакрилат, если сополимер содержит 20% стирола.

**Решение.**



Согласно уравнению (5.35) имеем

$$W_2 = \frac{[B]}{r_1[A] + [B]},$$

где  $[A]$  и  $[B]$  – содержание стирола и метилметакрилата в сополимере (мол. доли).

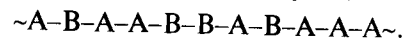
Отсюда

$$[A] = \frac{20/104}{20/104 + 80/100} = 0,193; [B] = \frac{80/100}{80/100 + 20/104} = 0,807.$$

Из Приложения 9 находим для системы стирол – метилметакрилат  $r_1 = 0,52$ ;  $r_2 = 0,46$ . Соответственно,

$$W_2 = \frac{0,807}{0,52 \cdot 0,193 + 0,807} = 0,89.$$

Возможно также образование блоков одинаковых звеньев в сополимере. Вводится понятие числа блоков  $R$ . Значение  $R$  характеризует среднее число данных мономерных звеньев, которые находятся в одной статистической сополимерной цепи, состоящей из 100 мономерных звеньев. Например, имеется цепь, характеризующаяся следующей первичной структурой:



Если  $[A]$  и  $[B]$  – мольные доли компонентов, то содержание (в %) связей  $A-B$  (включая и связи  $B-A$ ) равно  $R$ , содержание связей  $A-A$  равно  $([A] - R/2)$  и содержание связей  $B-B$  равно  $(2[B] - R/2)$ . Поэтому

$$R = \frac{200}{2 + r_1([A]/[B]) + r_2([B]/[A])}. \quad (5.36)$$

Пусть  $f$  – мольные доли звеньев  $A$ , которые находятся в середине триад  $\sim A-A-A \sim$ ,  $\sim B-A-A \sim$ ,  $\sim A-A-B \sim$  и  $B-A-B \sim$ ; тогда

$$f_{AAA} = \frac{([A] - R/2)^2}{[A]^2}; f_{BAA} = \frac{R([A] - R/2)}{[A]}; \quad (5.37)$$

$$f_{BAB} = \frac{R^2}{4[A]^2}.$$

Мольную долю звеньев  $A$ , находящихся в середине пентад  $\sim A-B-A-B-A \sim$ , можно рассчитать по формуле

$$f_{ABABA} = \frac{R^4}{16[A]^2[B]^2}. \quad (5.38)$$

Доля блоков в цепи с нерегулярным распределением звеньев оценивается соотношением

$$R = 2\{A\}\{B\}/100. \quad (5.39)$$

**Задача.** Рассчитать долю блоков в цепи с нерегулярным распределением звеньев, если в состав сополимера входит 46% акрилонитрила и 54% акриламида.

**Решение.** Рассчитаем мольное содержание (в %) акрилонитрила  $[A]$  и акриламида  $[B]$  (молекулярные массы мономеров соответственно равны 53 и 71):

$$[A] = \frac{46/53}{46/53 + 54/71} \cdot 100 = 53,3\%; [B] = 46,7\%.$$

По уравнению (5.39)

$$R = 2 \cdot 53,3 \cdot 46,7/100 = 49,8\%.$$

**Задача.** Рассчитать мольные доли звеньев винилацетата, находящихся в середине пентад в сополимере винилацетат (ВА) – винилиденцианид (ВЦ) состава 18% ВА (молекулярная масса 86) и 82% ВЦ (молекулярная масса 78), если по анализу содержание связей  $ВА-ВЦ$  и  $ВЦ-ВА$  составляет 30%.

**Решение.**

$$[ВА] = \frac{18/86}{18/86 + 82/78} \cdot 100 = 16,6\%; [ВЦ] = 83,4\%.$$

По уравнению (5.38)

$$f_{ВА-ВЦ-ВА-ВЦ-ВА} = \frac{R^4}{16[A]^2[B]^2} = \frac{30^4}{16 \cdot 19 \cdot 81} = 0,021.$$

### Многокомпонентная сополимеризация

Совместная полимеризация трех и более мономеров очень важна с практической точки зрения. В большинстве случаев два сомономера присутствуют в сополимере в больших количествах, придавая ему основные требуемые свойства, а третий сомономер вводят в небольших количествах для придания полимеру каких-

либо специфических свойств (накрашиваемости, селективной хемосорбции и др.).

Количественная обработка сополимеризации трехкомпонентной смеси сложна, так как для этого процесса необходимо учесть скорости девяти реакций роста:

Реакция	Скорость реакции
$\sim M_1^* + M_1 \rightarrow M_1 M_1^*$	$R_{11} = K_{11}[M_1^*][M_1]$
$\sim M_1^* + M_2 \rightarrow M_1 M_2^*$	$R_{12} = K_{12}[M_1^*][M_2]$
$\sim M_1^* + M_3 \rightarrow M_1 M_3^*$	$R_{13} = K_{13}[M_1^*][M_3]$
$\sim M_2^* + M_1 \rightarrow M_2 M_1^*$	$R_{21} = K_{21}[M_2^*][M_1]$
$\sim M_2^* + M_2 \rightarrow M_2 M_2^*$	$R_{22} = K_{22}[M_2^*][M_2]$
$\sim M_2^* + M_3 \rightarrow M_2 M_3^*$	$R_{23} = K_{23}[M_2^*][M_3]$
$\sim M_3^* + M_1 \rightarrow M_3 M_1^*$	$R_{31} = K_{31}[M_3^*][M_1]$
$\sim M_3^* + M_2 \rightarrow M_3 M_2^*$	$R_{32} = K_{32}[M_3^*][M_2]$
$\sim M_3^* + M_3 \rightarrow M_3 M_3^*$	$R_{33} = K_{33}[M_3^*][M_3]$

Затем следует оценить шесть констант сополимеризации мономеров:

$$\begin{aligned} r_{12} &= K_{11}/K_{12}; r_{13} = K_{11}/K_{13}; r_{21} = K_{22}/K_{21}; \\ r_{23} &= K_{22}/K_{23}; r_{31} = K_{33}/K_{31}; r_{32} = K_{33}/K_{32}. \end{aligned} \quad (5.40)$$

Скорость исчерпания трех мономеров выражается уравнениями

$$\begin{aligned} -d[M_1]/dt &= R_{11} + R_{21} + R_{31}; \\ -d[M_2]/dt &= R_{12} + R_{22} + R_{32}; \\ -d[M_3]/dt &= R_{13} + R_{23} + R_{33}; \end{aligned} \quad (5.41)$$

Постоянство концентраций радикалов  $M_1^*$ ,  $M_2^*$ ,  $M_3^*$  можно выразить как

$$\begin{aligned} R_{12} + R_{13} &= R_{21} + R_{31}; R_{21} + R_{23} = R_{12} + R_{32}; \\ R_{31} + R_{32} &= R_{13} + R_{23}; \end{aligned} \quad (5.42)$$

Решая совместно уравнения (5.41) и (5.42), получаем сложное уравнение состава сополимера:

$$\begin{aligned} d[M_1]:d[M_2]:d[M_3] &= \\ &= [M_1] \left\{ \frac{[M_1]}{r_{31}r_{21}} + \frac{[M_2]}{r_{21}r_{32}} + \frac{[M_3]}{r_{31}r_{23}} \right\} \left\{ [M_1] + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}} \right\}; \\ &[M_2] \left\{ \frac{[M_1]}{r_{12}r_{31}} + \frac{[M_2]}{r_{12}r_{32}} + \frac{[M_3]}{r_{32}r_{13}} \right\} \left\{ [M_2] + \frac{[M_1]}{r_{21}} + \frac{[M_3]}{r_{23}} \right\}; \\ &[M_3] \left\{ \frac{[M_1]}{r_{13}r_{21}} + \frac{[M_2]}{r_{23}r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}r_{23}} \right\} \left\{ [M_3] + \frac{[M_1]}{r_{31}} + \frac{[M_2]}{r_{32}} \right\}. \end{aligned} \quad (5.43)$$

Постоянство концентраций радикалов поддерживается при равенстве скоростей реакций:

$$R_{12} = R_{21}; R_{23} = R_{32}; R_{31} = R_{13}. \quad (5.44)$$

Комбинируя (5.41) и (5.44), получаем более простое уравнение для состава тройного сополимера:

$$\begin{aligned} d[M_1]:d[M_2]:d[M_3] &= [M_1] \left\{ [M_1] + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}} \right\}; \\ &[M_2] \frac{r_{21}}{r_{12}} \left\{ \frac{[M_1]}{r_{21}} + [M_2] + \frac{[M_3]}{r_{23}} \right\}; \\ &[M_3] \frac{r_{31}}{r_{13}} \left\{ \frac{[M_1]}{r_{31}} + \frac{[M_2]}{r_{32}} + [M_3] \right\}. \end{aligned} \quad (5.45)$$

Вероятность образования макромолекулы определенной последовательности мономеров одинакова в случае как прямого, так и прямо противоположного чередования мономеров. Это можно выразить как равенство двух произведений вероятностей  $W_i$ . Например, для случая образования последовательностей мономеров  $M_2 M_1 M_3 M_2$  и  $M_2 M_3 M_1 M_2$

$$W_{21} W_{13} W_{32} = W_{23} W_{31} W_{12}. \quad (5.46)$$

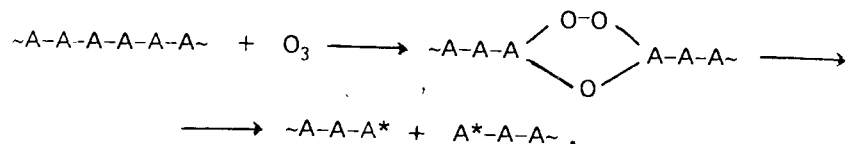
Величина  $W_i$  характеризует вероятность того, что определенная растущая цепь будет присоединять определенный мономер. Например,  $W_{12}$  – вероятность того, что растущая цепь, имеющая на конце  $M_1^*$ , будет присоединять мономер  $M_2$ , – выражается уравнением

$$W_{12} = R_{12}/(R_{11} + R_{12} + R_{13}). \quad (5.47)$$



б) радикализации полимера ионизирующим излучением –  
 $\sim A-A-A-A-A-A \sim + h\nu \rightarrow \sim A-A-A-A^*-A-A \sim + H^*$ ;

в) озонированием или диазотированием полимера с последующей генерацией свободнорадикальных центров на макромолекуле –



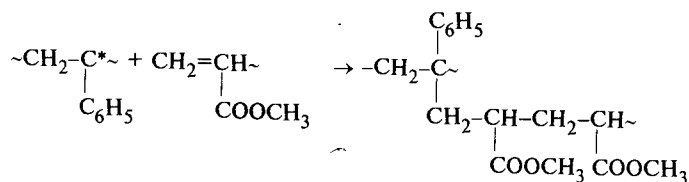
Доля мономера В, которая входит в состав привитого сополимера, отнесенная к общему количеству мономера, участвовавшему в реакции, называется коэффициентом активности привитой сополимеризации  $f_k$ :

$$f_k = [B]/[B_0], \quad (5.50)$$

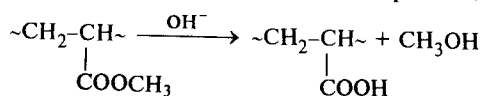
где [B] – количество мономера (в массовых единицах), вошедшего в состав сополимера в виде боковых цепей; [B<sub>0</sub>] – общее количество мономера, участвующего в реакции.

**Задача.** Рассчитать коэффициент активности привитой сополимеризации метилакрилата на полистирол  $f_k$ , если для синтеза было взято 120% метилакрилата от массы полистирола, а при гидролизе привитого сополимера в реакционной смеси обнаружено 14,3% метилового спирта.

**Решение.** Схема процесса "прививки" следующая:



Реакция гидролиза боковых цепей протекает по схеме



Рассчитаем содержание метилового спирта в метилакрилате:

$$X_{CH_3OH} = (32/86)100 = 33,7\%$$

Вычислим содержание метилакрилата в привитом сополимере: абсолютное – [MA] и по отношению к содержанию полистирола – [MA]':

$$[MA] = (14,3/33,7)100 = 42,4\%;$$

$$[MA]' = (42,4/57,6)100 = 73,6\%.$$

Коэффициент активности может быть вычислен по формуле (5.50):

$$f_k = 73,6/120 = 0,613.$$

**Задача.** Рассчитать степень замещения по ацетильным группам в привитом сополимере ацетилцеллюлозы и полиакрилонитрила (ПАН), если содержание связанной уксусной кислоты 30,4%, а содержание азота 5,8. Степень полимеризации привитых цепей, определенная после гидролиза ацетилцеллюлозы, составляет 1500.

**Решение.** Формула привитого сополимера –

$$\{C_6H_7O_2(OH)_{3-m-n}(OCOCN_3)_m[O(CH_2CHCN)_k]_n\}_x$$

Рассчитываем молекулярную массу звена привитого сополимера:

$$M = 162 - 17m - 17n + 59m + 16n + 53kn = 162 + 42m + 53kn + n.$$

В связи с тем что  $n$  по сравнению с  $k$  очень мало, членом  $n$  можно пренебречь.

Составляем систему уравнений:

$$X_{CH_3COOH} = \frac{60m}{162 + 42m + 53kn} 100,$$

$$X_N = \frac{14kn}{162 + 42m + 53kn} 100,$$

$$0,304 = \frac{60m}{162 + 42m + 53 \cdot 1500n},$$

$$0,058 = \frac{14 \cdot 1500n}{162 + 42m + 53 \cdot 1500n}.$$

$$m = 61,612/44,027 = 1,4; n = (8,586 + 3,116)/16786,5 = 0,0007.$$

Степень этерификации целлюлозы  $\gamma$

$$\gamma_{CH_3COOH} = 140; \gamma_{(CH_2CHCN)_k} = 0,07.$$

Если принять степень полимеризации ацетилцеллюлозы равной 500, то одна цепь ПАН приходится на 0,35 макромолекулы ацетилцеллюлозы, т. е. одна цепь ПАН привита на одну из трех молекул ацетилцеллюлозы.

При реакции привитой сополимеризации в результате передачи цепи всегда в больших или меньших количествах наряду с целевым продуктом остается исходный гомополимер [A]<sub>n</sub> и образуется гомополимер [B]<sub>n</sub>.

### 5.1.3. Ионная полимеризация

Ионной полимеризацией называется процесс синтеза полимеров, при котором активными центрами, возбуждающими цепную реакцию, являются ионы. Ионная полимеризация протекает в присутствии катализаторов. Катализаторы ионной полимеризации можно разделить на три класса:

1) соединения – доноры протонов: кислоты Бренстена (HF,

HCl и др.) и особенно кислоты Льюиса (AlCl<sub>3</sub> + HCl, BF<sub>3</sub> + HF и т. д.);

2) соединения – доноры электронов;

3) катализаторы Циглера – Натта.

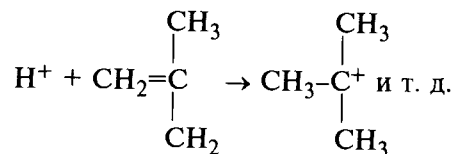
Катализаторы первой группы оказываются неэффективными для многих соединений с электроноакцепторными заместителями у двойной связи (стирол, α-винилпирролидон), но они очень активны по отношению к таким веществам, как виниловые соединения с сопряженными связями –C=O и –C≡N.

Катализаторы второй группы способствуют полимеризации виниловых соединений с повышенной электронной плотностью у двойной связи.

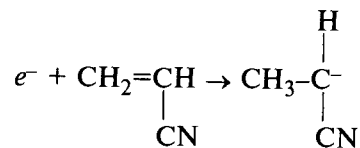
Катализаторы Циглера – Натта образуют с молекулой мономера координационный комплекс. Поэтому синтез полимеров в присутствии этих катализаторов называется ионно-координационной полимеризацией.

В зависимости от заряда образующегося иона различают катионную и анионную полимеризацию.

Катионная, или карбониевая, полимеризация протекает с образованием иона карбония – полярного соединения с трехвалентным атомом углерода, несущим положительный заряд. Катализаторами служат вещества, активные в реакциях Фриделя – Крафтса. Катализатор является акцептором, а полимеризующийся мономер – донором электронов:



Анионная, или карбанионная, полимеризация протекает с образованием карбаниона – соединения с трехвалентным атомом углерода, несущим отрицательный заряд. Анионная полимеризация протекает в присутствии доноров электронов – катализаторов второго класса:



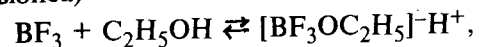
Ионная полимеризация ускоряется в присутствии сокатализаторов. При катионной полимеризации сокатализаторами слу-

жат гидроксилсодержащие соединения (вода, спирты, кислоты); сокатализаторами полимеризации в присутствии алкилметаллов (катализаторов Циглера – Натта) являются хлориды металлов переменной валентности, например TiCl<sub>3</sub>. Скорость ионной полимеризации очень велика. Механизм ионной полимеризации включает в себя несколько стадий.

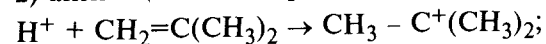
Зарождение (возбуждение) цепи состоит из следующих стадий:

для карбониевого процесса –

1) образование комплексного аниона и протона (кислоты Льюиса)

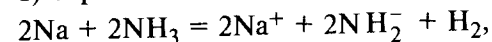


2) активация мономера

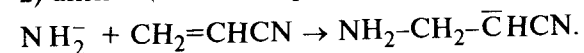


для карбанионного процесса –

1) образование аниона



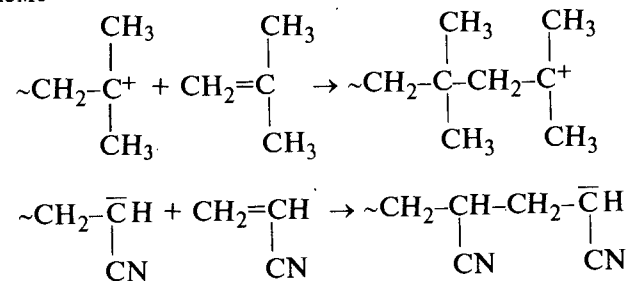
2) активация мономера



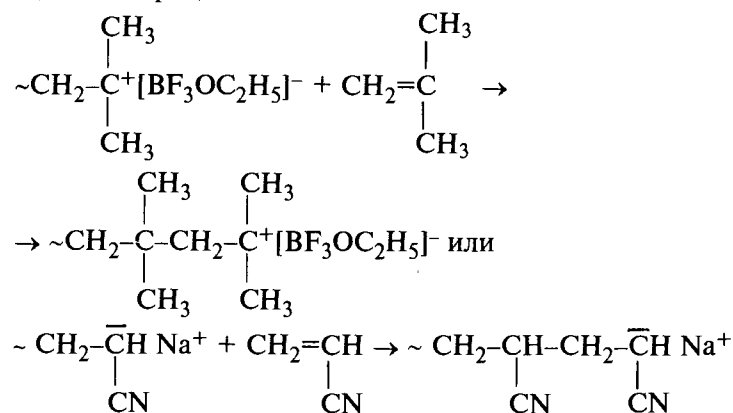
Продолжение (рост) цепи осуществляется путем присоединения мономера к мономер-иону. Регулярное построение макромолекул при последовательном присоединении мономеров “голова к хвосту” определяется полярностью и размером бокового заместителя и ориентирующим действием частиц катализатора.

Протекание процесса ионной полимеризации может быть иллюстрировано следующей схемой:

1) полимеризация с участием свободного иона протекает по схеме

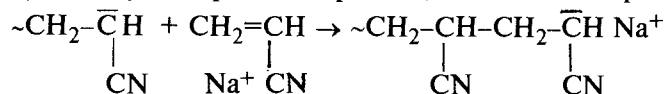


2) полимеризация с ионной парой включает следующие этапы цепного процесса:

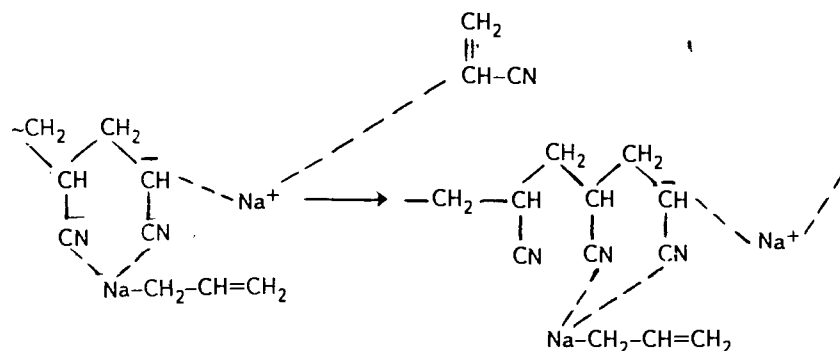


**Ионно-координационная полимеризация.** Рост цепи при ионно-координационной полимеризации может проходить:

1) как двухцентровая координационная полимеризация



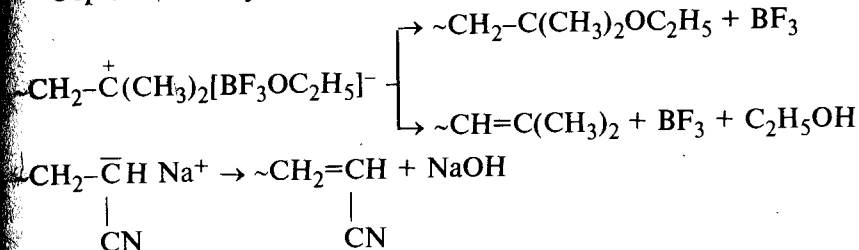
2) как многоцентровая координационная полимеризация (например, с алфиновым катализатором)



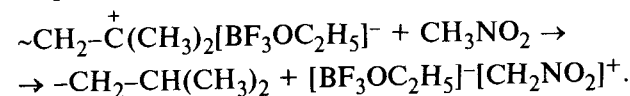
Образование стереорегулярных полимеров при ионно-координационной полимеризации возможно при проведении процесса при низких и даже при повышенной температуре (30 – 70 °C). С увеличением полярности среды скорость процесса и

средняя степень полимеризации синтезируемого продукта возрастают.

Обрыв цепи обуславливается следующими реакциями:



Передача цепи на растворитель может протекать по схеме



В отличие от радикальной полимеризации константы скорости роста, обрыва и передачи цепи при ионной полимеризации характерны не для того или иного мономера, а только для определенной системы мономер – катализатор – сокатализатор – растворитель, ибо противоион расположен достаточно близко, оказывая существенное влияние на реакции ионизированного конца растущей цепи, а степень ионизации зависит от природы растворителя.

Добавление сокатализатора в количествах, не превышающих стехиометрического соотношения с катализатором, повышает скорость процесса, но снижает степень полимеризации образующегося полимера. Средняя степень полимеризации прямо пропорциональна концентрации мономера и не зависит от концентрации катализатора:

$$\bar{P}_n = K_n[\text{M}] \quad (5.51)$$

Активный "конец" растущей макромолекулы находится в поле действия противоиона. Вследствие этого каждая новая молекула мономера, приближаясь к растущей цепи, оказывается в поляризующем поле, образованном двумя разноименными зарядами, и, ориентируясь необходимым образом, включается в макромолекулу (макрोकатион) в определенном порядке.

Полимеры, полученные в результате ионной полимеризации, отличаются более регулярной первичной структурой, чем при свободнорадикальных процессах.

**Задача.** Во сколько раз изменится степень полимеризации полистирола при увеличении концентрации стирола с 30 до 80% (мас.) в процессе катионной полимеризации в присутствии серной кислоты?



Решение. Согласно уравнению (5.51),

$$\bar{P}_1 = K_n[M_1], \quad \bar{P}_2 = K_n[M_2].$$

Следовательно, при увеличении концентрации стирола степень полимеризации продукта изменится в

$$\bar{P}_2 / \bar{P}_1 = [M_2] / [M_1] = 80/30 = 2,66 \text{ раза.}$$

Суммарная скорость ионной полимеризации  $V$  прямо пропорциональна концентрации катализатора  $[F_K]$ :

$$V = K_n'[F_K]. \quad (5.52)$$

**Задача.** Рассчитать суммарную константу скорости реакции полимеризации стирола в *o*-ксилоле, если концентрация катализатора – тетрахлорида олова – при 0 °С составляла 0,02 моль/дм<sup>3</sup>; суммарная скорость реакции  $V = 2,2 \times 10^{-4}$  дм<sup>3</sup>/(моль·мин).

Решение. Согласно уравнению (5.52),

$$K_n' = V/[F_K] = 2,2 \cdot 10^{-4} / 0,02 = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}.$$

**Задача.** Рассчитать суммарную константу скорости полимеризации изобутилена в гексане при -78 °С, если степень превращения составляла 40 %/ч при концентрации четыреххлористого титана  $[F_K] = 0,18\%$  и изобутилена  $[M] = 30$ .

Решение. Рассчитаем суммарную скорость реакции:

$$V = 40 \cdot 30 / (60 \cdot 100) = 0,2 \text{ \% / мин.}$$

По формуле (5.52) вычислим суммарную константу скорости реакции полимеризации:

$$K_n' = 0,22 / (0,18 \cdot 60) = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}.$$

Различие механизмов радикальной, ионной и анионной полимеризации отчетливо проявляется в составе сополимеров, полученных из одной и той же пары мономеров. Значения  $r_1$  и  $r_2$  (а следовательно,  $Q$  и  $e$ ) изменяются при изменении механизма реакции. Ниже приводятся примерные ряды активности мономеров при ионной сополимеризации:

при карбониевой сополимеризации –

изобутилен > метилстирол > изопрен > стирол >  
> винилацетат > метилметакрилат;

при карбанионной полимеризации –

акрилонитрил > метилакрилат > метилметакрилат >  
> винилацетат > стирол.

## 5.2. СТУПЕНЧАТАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Ступенчатой полимеризацией называется процесс образования полимеров путем постепенного присоединения молекул мономера друг к другу с обязательной миграцией в каждом элементарном акте атома или группы атомов. Элементный состав полимера полностью идентичен составу мономеров.

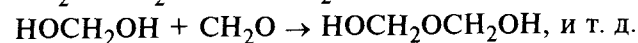
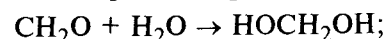
Ступенчатая полимеризация может быть отнесена к поликонденсационным процессам, так как представляет собой последовательность кинетически независимых бимолекулярных реакций. Синтез полимера при этом протекает без выделения низкомолекулярных продуктов реакции.

Ступенчатая полимеризация характеризуется следующими особенностями:

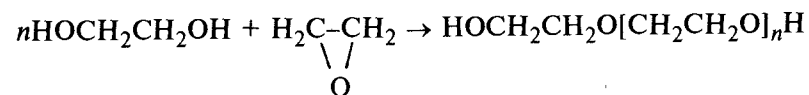
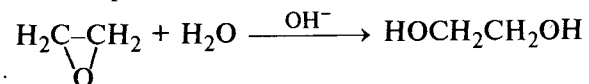
- 1) образующиеся промежуточные продукты устойчивы и могут быть выделены из сферы реакции;
- 2) реакционная способность промежуточных соединений и исходного мономера одинакова;
- 3) каждая стадия роста полимерной цепи протекает с высокой энергией активации;
- 4) ступенчатая полимеризация – обратимый процесс.

Ниже приводятся примеры ступенчатой полимеризации и сополимеризации:

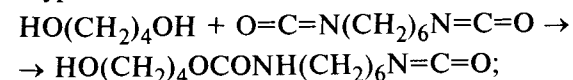
полимеризация формальдегида в присутствии следов воды



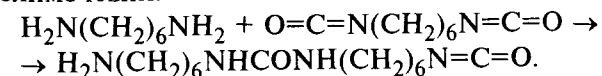
полимеризация этиленоксида в присутствии оснований



сополимеризация диолов и диизоцианатов с образованием полиуретанов

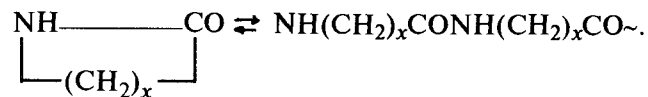


сополимеризация диаминов и диизоцианатов с образованием полимочевин:



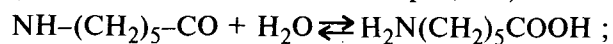
Ступенчатая полимеризация протекает в присутствии гидролитических агентов (воды, кислот, оснований) и поэтому часто называется гидролитической. Вещества, способствующие такому процессу, называются активаторами. Наибольшее значение имеет полимеризация циклов, отличающаяся тем, что в полимере не возникает химических связей иной природы, чем имеющиеся в исходном цикле, а изменяется лишь порядок расположения этих связей в синтезируемой макромолекуле.

Способностью к полимеризации обладают все циклы, имеющие достаточно полярные или способные поляризоваться связи. К их числу относятся циклы, содержащие O, S, N и другие гетероатомы. Склонность циклов к полимеризации связана с напряженностью связей в них. Так, пяти- и шестичленные циклы, как правило, не полимеризуются. Соединения с меньшим и большим числом атомов в цикле способны полимеризоваться. Реакция может быть иллюстрирована следующей схемой:

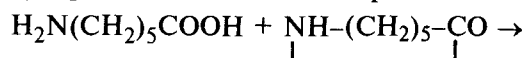


Если  $x$  равно 3 или 4, то реакция сдвинута влево. При количестве метиленовых групп в цикле, большем или меньшем этих значений  $x$ , реакция идет с преимущественным образованием полимера. Рассмотрим этот процесс на примере капролактама. Ступенчатая полимеризация состоит из четырех стадий:

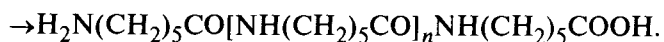
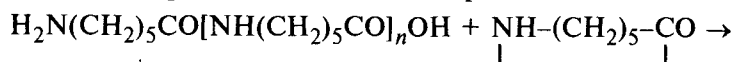
1) обратимое расщепление исходного циклического мономера (это самая медленная стадия процесса)



2) зарождение цепи полимера



3) рост материальной цепи полимера

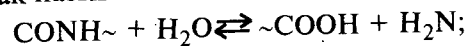


На каждой ступени этого процесса реализуется очередная бимолекулярная реакция. Превращение мономера в полимер продолжается до достижения равновесия.

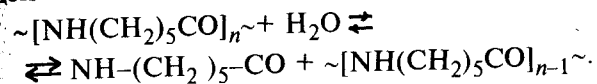
4) прекращение роста цепи полимера наступает при достижении равновесия.

В присутствии воды при полимеризации лактамов протекает два равновесных процесса:

а) гидролиз любой амидной связи внутри макромолекулы так называемое "амидное равновесие")



б) отщепление концевого звена от макромолекулы и превращение его в цикл



Первая реакция определяет среднюю молекулярную массу полимера, а вторая реакция – его выход.

Таким образом, ступенчатая гидролитическая полимеризация представляет собой сложную систему равновесных реакций синтеза и деструкции, называемую полимеризационным равновесием. С увеличением концентрации активатора скорость полимеризации возрастает, а молекулярная масса снижается. Среднюю степень полимеризации вычисляют по формуле

$$\bar{P}_n = (K_a/n)^{1/2}, \quad (5.53)$$

где  $K_a$  – константа амидного равновесия;  $n$  – число молей воды, приходящееся на одно элементарное звено полимера.

Для вычисления  $K_a$  предложено следующее эмпирическое уравнение:

$$\lg K_a = -0,3 + 1495T^{-1}, \quad (5.54)$$

где  $T$  – абсолютная температура, К.

Когда не применяется никаких активаторов, кроме воды, то

$$\lg \bar{P}_n = 5,97 - 1253T^{-1} - 0,5 \lg p_v, \quad (5.55)$$

где  $p_v$  – давление паров воды (Па) при температуре  $T$ .

**Задача.** Рассчитать среднюю степень полимеризации поликапроама, полученного при 260 °С и содержании воды в системе 1,0 и 1,2% (мас.).

**Решение.** По формуле (5.54) рассчитаем константу амидного равновесия для температуры 260 °С:

$$\lg K_a = -0,3 + 1495/533 = 2,500.$$

Следовательно,  $K_a = 317$ .

Вычислим число молей воды, приходящееся на один моль мономера, молекулярная масса которого  $M_0 = 113$ :

а) при содержании воды 1,0% (мас.)

$$n = 1,0 \cdot 113 / (18 \cdot 100) = 0,063;$$

б) при содержании воды 1,2% (мас.)

$$n = 1,2 \cdot 113 / (18 \cdot 100) = 0,075.$$

Находим среднюю степень полимеризации  $\bar{P}_n$  по формуле (5.53):

$$a) \bar{P}_n = \sqrt{317/0,063} = 70; \bar{P}_n = \sqrt{317/0,075} = 65.$$

Таким образом, увеличение содержания воды в реакционной среде приводит к уменьшению  $\bar{P}_n$ .

Увеличение концентрации мономеров в реакционной смеси до определенного оптимума приводит к повышению выхода полимера.

Повышение температуры реакции ускоряет процесс полимеризации, но сдвигает полимеризационное равновесие, как и любое другое равновесие, в сторону образования мономерных и олигомерных продуктов.

**Задача.** Рассчитать необходимую добавку воды для получения полиэнантоамида с молекулярной массой 22000 при 232 °С; молекулярная масса мономера  $M_0 = 127$ .

**Решение.** Рассчитываем среднюю степень полимеризации:

$$\bar{P}_n = 22000/127 = 173.$$

По формуле (5.54) находим константу амидного равновесия:

$$\lg K_a = 0,3 + 1495/505 = 2,66, \text{ откуда } K_a = 458.$$

Применяя уравнение (5.53), определим число молей воды, приходящееся на 1 моль энантолактама:

$$n = K_a / \bar{P}_n^2 = 458/173^2 = 0,0153 \text{ моль,}$$

$$\text{или } \frac{0,0153 \cdot 18}{127} \cdot 100 = 0,21 \%(\text{мас.})$$

Таким образом, для получения полиэнантоамида с заданной молекулярной массой необходима добавка воды 0,21 %(мас.).

### 5.3. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

Поликонденсация – это реакция образования макромолекул при соединении мономеров между собой, сопровождающаяся отщеплением простых веществ – воды, спирта, аммиака, хлористого водорода и т. п. При поликонденсации протекает ряд кинетически не связанных бимолекулярных реакций.

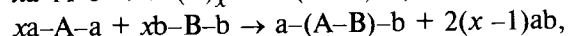
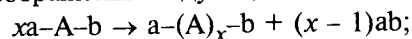
Особенности реакции поликонденсации:

- 1) элементарный состав звена полимера отличается от состава исходного мономера;
- 2) мономерные звенья в молекуле полимера связаны между собой ковалентной или семиполярной связью;
- 3) в результате реакции образуются полимерные цепи различной длины, т. е. продукт полидисперсен;
- 4) поликонденсация – ступенчатый процесс.

Таблица 5.4. Типы соединений, образующихся при поликонденсации, в зависимости от природы функциональных групп

Первая функциональная группа (a)	Вторая функциональная группа (b)	Исходное вещество	Тип образующегося соединения
-H	H-	Углеводород	Полиуглеводород
-H	Cl-	Галогенпроизводное	То же
-Br	Br-	Дигалогенпроизводное	"
-OH	HO-	Многоатомный спирт	Полиэфир простой
-OH	HOOC-	Оксикислота	Полиэфир сложный
-OH	ROOC-	Эфир оксикислоты	То же
-NH <sub>2</sub>	HOOC-	Аминокислота	Полиамид
-NH <sub>2</sub>	ROOC-	Эфир аминокислоты	То же
-NH <sub>2</sub>	ClOC-	Хлорангидрид аминокислоты	"

В процессе поликонденсации могут участвовать как однородные, так и разнородные молекулы. В общем виде эти реакции изображены следующими схемами:



где a и b – функциональные группы.

Свойства продукта, образующегося при поликонденсации, определяются функциональностью мономера, т. е. числом реакционноспособных функциональных групп. Реакция поликонденсации может быть использована для синтеза различных классов как карбоцепных, так и гетероцепных полимеров.

При поликонденсации бифункциональных соединений образуются линейные полимеры (табл. 5.4). Если функциональность мономера больше двух, то образуются разветвленные и трехмерные полимеры. Количество функциональных групп в макромолекуле при этом возрастает по мере углубления реакции. Для синтеза волокнообразующих полимеров наибольший интерес представляют бифункциональные соединения.

В зависимости от природы функциональных групп и строения образующегося полимера в реакции поликонденсации могут быть представлены различные классы химических реакций: полиэтерификация, полиангидризация, полиамидирование и т. д. В табл. 5.5 приведены примеры различных типов соединений, образующихся при поликонденсации.

Взаимодействие функциональных групп мономера может приводить к образованию полимера или низкомолекулярных продуктов циклического строения. Так, например, γ-

Таблица 5.5. Функциональные группы и типы соединений, образующихся при поликонденсации

Первая функциональная группа (a)	Соединение, содержащее группу	Вторая функциональная группа (b)	Соединение, содержащее группу	Тип образующегося соединения	Связь между звеньями
-OH	Многоатомный спирт	HOOC-	Поликарбоновая кислота	Сложный полиэфир	-COO-
-OH	То же	ROOC-	Эфир поликарбоновой кислоты	То же	-COO-
-OH	"	ClOC-	Хлорангидрид поликарбоновой кислоты	"	-COO-
-OH	Многоатомный фенол	ClOC-	То же	"	-COO-
-OH	Многоатомный спирт	HO-	Многоатомный спирт	Простой полиэфир	-O-
-OH	То же	Cl-	Дихлоралкан	То же	-O-
-Cl	Дихлоралкан	NaOOC-	Соль дикарбоновой кислоты	Сложный полиэфир	-COO-
-OH	Многоатомный спирт	O=C-H	Диальдегид	Полиацеталь	-OCH <sub>2</sub> O-
-NH <sub>2</sub>	Полиамин	O=C-	Диальдегид или дикетон	Полимерное шиффово основание	-N=CH-
H <sub>2</sub> N-NH-	Гидразин	O=C-H	То же	Полиазин	-N=CR-
-NH <sub>2</sub>	Полиамин	HOOC-	Поликарбоновая кислота	Полиамид	-CO-NH-
-NH <sub>2</sub>	То же	ROOC-	Эфир поликарбоновой кислоты	То же	-CO-NH-
-NH <sub>2</sub>	"	ClOC-	Хлорангидрид поликарбоновой кислоты	"	-CO-NH-

Таблица 5.5. (продолжение)

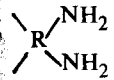
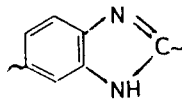
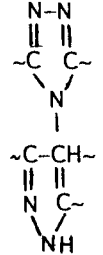
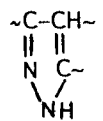
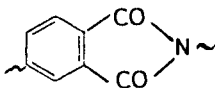
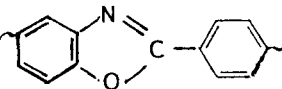
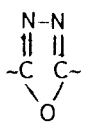
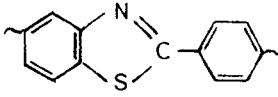
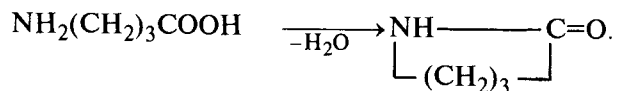
Первая функциональная группа (a)	Соединение, содержащее группу	Вторая функциональная группа (b)	Соединение, содержащее группу	Тип образующегося соединения	Связь между звеньями
-NH <sub>2</sub>	"	Cl-	Дихлорангидрид угольной кислоты	Поликарбамид	-NH-C=O   -NH
-NH <sub>2</sub>	Карбамид	O=C   H	Формальдегид	Полиамид (карбамидоформальдегидная смола)	-CH <sub>2</sub> NH   -NH-C=O
	Тетрамин	ROOC-	Эфир дикарбоновой кислоты	Полибензимидазол	
NH <sub>2</sub> -NH-	Гидразин	HOOC-	Дикарбоновая кислота	Полиаминотриазол	
H <sub>2</sub> N-NH-	Дигидразид или дигидразин	RCO- CH <sub>2</sub> CO-	Тетракетон	Полипиперазин	
-NH <sub>2</sub>	Диамин	HOOC-	Тетракарбоновая кислота	Полиимид	
-NH <sub>2</sub> } -OH }	бис-о-Аминофенол	HOOC-	Дикарбоновая кислота	Полибензоксазол	
-HN-NH <sub>2</sub>	Дигидразид	OCH-	Диальдегид или дикетон	Полигидразон	-NH-N=CH-
H <sub>2</sub> N-NH <sub>2</sub>	Гидразин	HOOC-	Дикарбоновая кислота	Полигидразид	-CO-NH-NH-CO-

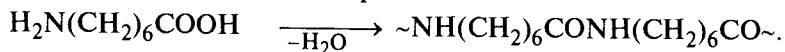
Таблица 5.5. (окончание)

Первая функциональная группа (a)	Соединение, содержащее группу	Вторая функциональная группа (b)	Соединение, содержащее группу	Тип образующегося соединения	Связь между звеньями
$H_2N-NH_2$	То же	HOOC-	То же	Полиоксадиазол	
$-NH_2$ $-SH$	бис-о-Амино-тиофенол	HOOC-	"	Полибензотиазол	

аминомасляная кислота неспособна к поликонденсации вследствие образования устойчивого пятичленного цикла – лактама:



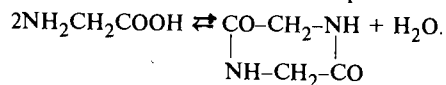
Однако  $\zeta$ -аминоэнантиомер образует в результате дегидратации линейный полимер:



Увеличение расстояния между функциональными группами повышает вероятность образования макромолекул. Циклизация как основное направление реакции происходит лишь в тех случаях, когда должны образовываться малонапряженные пяти- и шестичленные циклы.

**Вопрос.** Глицин (аминоуксусная кислота) в обычных условиях неспособен к конденсации. Объясните вероятную причину этого явления.

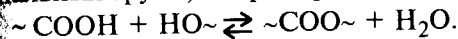
**Ответ.** При взаимодействии двух молекул глицина получается ненапряженный шестичленный дикетипиперазиновый цикл по схеме



При этом в обычных условиях синтеза полимер не образуется.

В зависимости от строения исходных веществ и способа проведения реакции возможны два варианта поликонденсационных процессов: равновесная и неравновесная поликонденсация.

Равновесной поликонденсацией называется такой процесс синтеза полимера, который характеризуется небольшими значениями констант скоростей и обратимым характером превращений. Поликонденсация – многостадийный процесс, каждая стадия которого является элементарной реакцией взаимодействия функциональных групп. В качестве постулата принято считать, что реакционная способность концевых функциональных групп не изменяется при росте полимерной цепи. Процесс равновесной поликонденсации представляет собой сложную систему реакций обмена, синтеза и деструкции, которую называют поликонденсационным равновесием. В общем виде реакции поликонденсации могут быть представлены как реакции функциональных групп, например:



Соответственно константа равновесия выражается следующим образом:

$$K_{np} = \frac{[COOH][H_2O]}{[COO][OH]}$$

Значение  $K_{np}$  постоянно на всех стадиях поликонденсации, т. е. не зависит от степени полимеризации. Так, для синтеза полиэтилентерефталата при 280°C  $K_{np} = 4,9$ , а полигексаметиленадипамида при 260 °C  $K_{np} = 305$ .

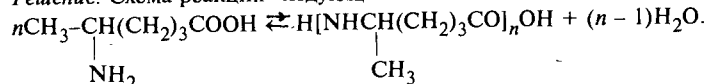
**Факторы, влияющие на молекулярную массу и полидисперсность поликонденсационных полимеров.** Суммарную скорость процесса поликонденсации можно оценить, определяя количество функциональных групп в пробах, отобранных из реакционной смеси через различные промежутки времени. Результат выражается степенью завершенности реакции  $X_M$ , которая определяется как доля функциональных групп, прореагировавших к моменту отбора пробы.

Если  $N_0$  – начальное число функциональных групп одного вида, а  $N_t$  – число групп, не прореагировавших к моменту отбора пробы  $t$ , то

$$X_M = \frac{(N_0 - N_t)}{N_0} \quad (5.56)$$

**Задача.** Рассчитать степень завершенности реакций поликонденсации  $\delta$ -аминокапроновой кислоты, если исходное содержание карбоксильных групп составляло  $N_0 = 8,5 \cdot 10^{-3}$  экв/г, а конечное –  $N_t = 2,4 \cdot 10^{-4}$  экв/г.

**Решение.** Схема реакции следующая:



По формуле (5.56) находим, что  $X_M = 0,971$ .

Для получения полимеров с максимальной молекулярной массой берут мономеры в строго эквивалентных количествах. Каждая функциональная группа одного исходного вещества может при поликонденсации реагировать с функциональной группой другого исходного вещества.

Вместе с тем реакция синтеза полиамидов или сложных полиэфиров обычно катализируется  $H^+$ . Процесс протонирования реагирующей карбоксильной группы может быть осуществлен за счет второй группы  $HOOC-$ . Поэтому скорость реакции между диамином и дикислотой или диолом и дикислотой может быть описана соответственно как

$$-dC/dt = K_n[COOH][COOH][NH_2];$$

$$-dC/dt = K_n[COOH][COOH][OH].$$

При условии эквивалентности реагирующих функциональных групп и принимая во внимание, что  $[NH_2] = [OH] = [HOOC] = C$ , имеем

$$-dC/dt = K_n C^3, \quad (5.57)$$

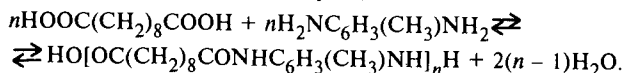
где  $C$  — концентрация функциональных групп;  $K_n$  — константа скорости реакции.

После интегрирования при  $t = 0$  и  $C = C_0$  имеем

$$2K_n t = 1/C_t^2 - 1/C_0^2. \quad (5.58)$$

**Задача.** Рассчитать константу скорости реакции поликонденсации себациновой кислоты ( $M_0 = 202$ ) и 2,5-толуилендиамина ( $M_0 = 122$ ) [1 моль себациновой кислоты на 1 моль 2,5-толуилендиамина], если через 40 мин реакции при 260 °С концентрация карбоксильных групп составляла  $N_t = 1,7 \times 10^{-4}$  экв/г.

**Решение.** Схема реакции следующая:



Рассчитываем начальную концентрацию карбоксильных групп в исходной смеси, принимая во внимание, что в реакции участвуют 2 моля мономеров:

$$C_0 = 2/(202 + 122) = 0,61 \cdot 10^{-3} \text{ экв/г.}$$

По формуле (5.58) определяем константу скорости реакции:

$$K_n = \left[ \frac{1}{(1,7 \cdot 10^{-4})^2} - \frac{1}{(6,1 \cdot 10^{-3})^2} \right] \frac{1}{2 \cdot 40} = 4,2 \cdot 10^5.$$

Принимая во внимание, что существенного объема системы при удалении воды не происходит [т. е. можно считать, что  $C_t = C_0(1 - X_M)$ ], имеем

$$2K_n t C_0^2 = (1 - X_M)^{-2} - 1. \quad (5.59)$$

**Задача.** Определить константу скорости реакции поликонденсации адипиновой кислоты и этиленгликоля  $K_n$  и выяснить, изменяется ли она с увеличением размеров молекул реагирующих веществ, если вещества взяты в эквива-

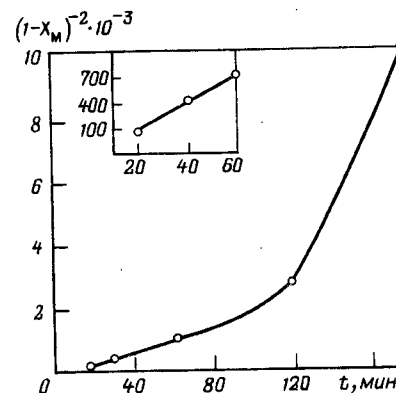


Рис. 5.7. Зависимость  $(1 - X_M)^{-2}$  от продолжительности поликонденсации  $t$

лентных количествах и получены следующие значения степени завершенности реакции через определенные промежутки времени:

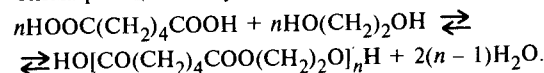
$t$ , мин	20	40	60	120	180
$X_M$	0,90	0,95	0,96	0,98	0,99

**Решение.** Согласно уравнению (5.59), если  $K_n$  не меняется с изменением размеров реагирующих молекул, то зависимость  $1/(1 - X_M)^2 = f(t)$  должна быть линейной. Строим график зависимости (рис. 5.7), вычислив предварительно значения  $1/(1 - X_M)^2$ :

100; 400; 625; 2500; 1000.

Линейная зависимость (см. рис. 5.7) наблюдается лишь при небольших степенях завершенности реакции.

Схема реакции следующая:



$M_0 = 208$ ;

$C_0 = 2/208 = 0,96 \cdot 10^{-2}$  экв/г.

По уравнению (5.59) рассчитываем  $K_n$  для  $t = 40$  мин:

$$K_n = \frac{400 - 1}{2 \cdot 40(0,96 \cdot 10^{-2})^2} = 5,4 \cdot 10^4.$$

Суммарную скорость процесса поликонденсации можно описать уравнением

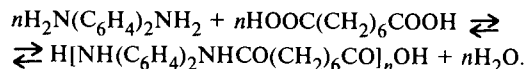
$$V = K_n [(1 - X_M)^2 - X_M a / K_n p], \quad (5.60)$$

где  $K_n$  — константа скорости реакции поликонденсации;  $X_M$  — доля функциональных групп мономера, вступивших в реакцию за время  $t$ ;  $a$  — количество низкомолекулярного продукта, образовавшегося за время  $t$ ;  $K_n p$  — константа поликонденсационного равновесия.

Чтобы реакция поликонденсации была направлена в сторону образования полимера, количество низкомолекулярного продукта, находящегося в реакционной смеси, должно быть меньше  $K_{n p} (1 - X_M)^2 / X_M$ .

**Задача.** Определить константу поликонденсационного равновесия "поликонденсация - гидролиз", если при поликонденсации бензидина и пробковой кислоты за 30 мин доля карбоксильных групп, вступивших в реакцию, составляла 0,84; содержание воды в системе -  $0,1 \cdot 10^{-3}$  моль/г;  $K_n = 400$ ;  $V = 1,3 \cdot 10^{-2}$  моль/(г · мин).

**Решение.** Схема реакции следующая:



$$K_{n p} = \frac{X_M a K_n}{K_n (1 - X_M)^2 - V} = \frac{0,84 \cdot 0,1 \cdot 10^{-3} \cdot 400}{400(1 - 0,84)^2 - 1,3 \cdot 10^{-2}} = 3,3 \cdot 10^{-3}.$$

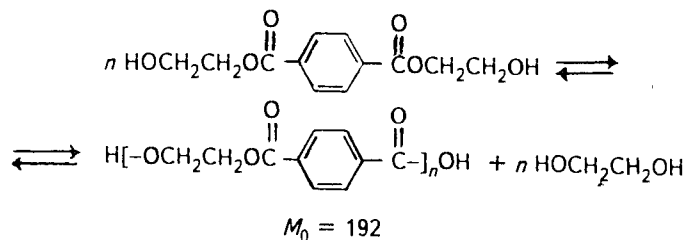
Средняя степень полимеризации продукта поликонденсации зависит от содержания низкомолекулярного продукта реакции, изменяясь в соответствии с уравнением поликонденсационного равновесия, аналогично (6.49). Но

$$P_n = \sqrt{K_{n p} / n_a}, \quad (5.61)$$

где  $n_a$  - мольная доля низкомолекулярного продукта, выделяющегося при поликонденсации.

**Задача.** Определить предельно допустимое остаточное количество этиленгликоля  $x$  в % (мас.) при реакции поликонденсации диэтиленгликоль-терефталата в процессе получения полимера с молекулярной массой 20000, если  $K_{n p} = 4,9$ .

**Решение.** Схема реакции следующая:



$$\bar{P}_n = 20000/192 = 104.$$

По формуле (5.61) находим  $n_a$ :

$$n_a = K_{n p} / \bar{P}_n^2 = 4,9/104^2 = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/моль,}$$

или

$$x = 4,5 \cdot 10^{-4} \cdot 62 \cdot 100/192 = 0,008 \text{ \% (мас.)}$$

**Задача.** Рассчитать среднечисленную и средневзвешенную молекулярные массы полимера, полученного при поликонденсации 4-амино-2-хлорэтилбензола, если степень завершенности реакции составляла 99,35%. Оценить полидисперсность продукта реакции.

**Решение.** Легко показать, что

$$\bar{P}_n = \frac{1}{1 - X_M}; \quad \bar{P}_w = \frac{1 + X_M}{1 - X_M}; \quad (5.62)$$

$$\bar{M}_n = \frac{M_0}{1 - X_M}; \quad \bar{M}_w = \frac{M_0(1 + X_M)}{1 - X_M}, \quad (5.63)$$

где  $X_M$  - степень завершенности реакции;  $M_0$  - молекулярная масса мономерного звена.

Схема реакции следующая:



$$M_0 = 119.$$

$$\bar{M}_n = 119/(1 - 0,9935) = 1,83 \cdot 10^4;$$

$$\bar{M}_w = 119(1 + 0,9935)/(1 - 0,9935) = 3,65 \cdot 10^4.$$

В соответствии с уравнением (1.70)

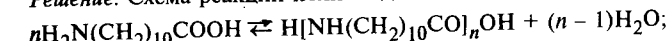
$$U = \bar{M}_w / \bar{M}_n - 1 = 1,0.$$

Если  $N_0$  - начальное число функциональных групп одного вида, то степень завершенности реакции поликонденсации можно выразить следующим образом:

$$X_M = N_0 K_n t / (2 + N_0 K_n t). \quad (5.64)$$

**Задача.** Рассчитать степень завершенности реакции поликонденсации аминоундекановой кислоты за 30 мин при 265 °С, если  $K_n = 436$ .

**Решение.** Схема реакции поликонденсации следующая:



$$M_0 = 183.$$

$$N_0 = 1/183 = 0,0054 \text{ экв/г.}$$

Находим  $X_M$  по уравнению (5.64):

$$X_M = 0,0054 \cdot 436 \cdot 30 / (2 + 0,0054 \cdot 436 \cdot 30) = 0,971.$$

Для вычисления фракционного состава продуктов поликонденсации линейных бифункциональных соединений можно в первом приближении воспользоваться уравнением Флори

$$W_p = \bar{P}_n X_M^{(\bar{P}_n - 1)} (1 - X_M)^2, \quad (5.65)$$

где  $W_p$  - массовая доля фракции полимера со степенью полимеризации  $\bar{P}_n$ .

На рис. 5.8 приведены дифференциальные кривые ММР, характеризующие полидисперсность продуктов поликонденсации при различных степенях завершенности реакции  $X_M$ . Очевидно, что по мере увеличения степени превращения исходных полимеров степень полидисперсности возрастает.

Однако в результате реакций, способствующих установлению поликонденсационного равновесия, во многих случаях ММР даже при больших степенях превращения характеризуется сравнительно малыми значениями  $U (U \ll 2)$ .

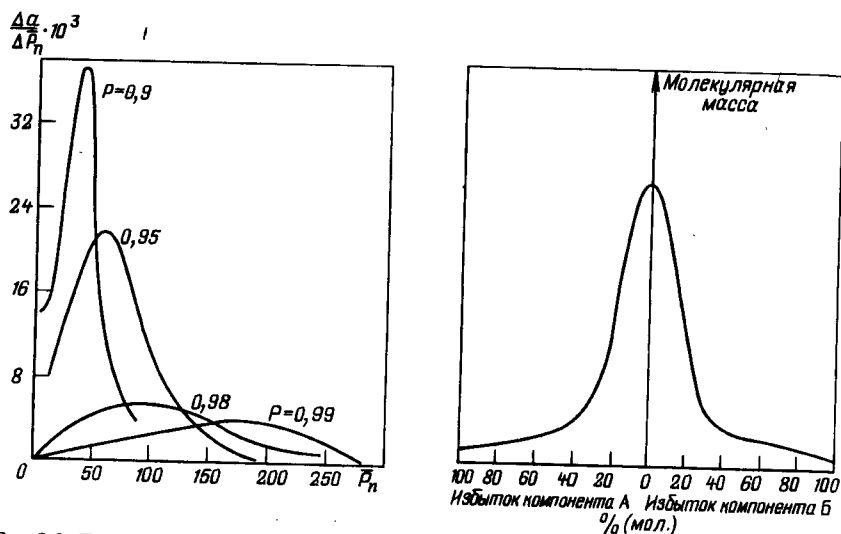
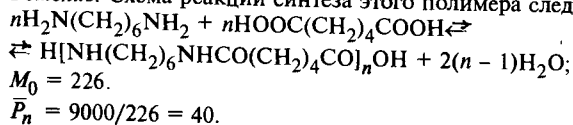


Рис. 5.8. Дифференциальные кривые ММР, вычисленные по уравнению Флори (5.60) для различных степеней завершения  $X_M$  реакции поликонденсации (числа у кривых)

Рис. 5.9. Влияние избытка одного из компонент на молекулярную массу полимера, полученного поликонденсацией

**Задача.** Рассчитать содержание фракции полигексаметиленадипаида молекулярной массы 9000 при степени завершения реакции  $X_M = 0,9$  и  $0,99$ .

**Решение.** Схема реакции синтеза этого полимера следующая:



По уравнению (5.65) рассчитываем  $W_p$ :

а)  $W_p = 40 \cdot 0,9^{40-1}(1-0,9)^2 = 0,065;$   
 б)  $W_p = 40 \cdot 0,99^{40-1}(1-0,99)^2 = 0,0034.$

Таким образом, по мере углубления реакции содержание фракций с молекулярной массой 9000 уменьшается.

При увеличении содержания в реакционной смеси одного из видов функциональных групп молекулярная масса полимера снижается (рис. 5.9).

Оценка влияния избытка одного из видов функциональных групп в реакционной среде может быть проведена с использованием правила неэквивалентности Коршака. Согласно этому правилу,

$$\bar{P}_n = n'/m', \quad (5.66)$$

где  $n'$  – число молей бифункционального соединения;  $m'$  – число молей монофункционального соединения.

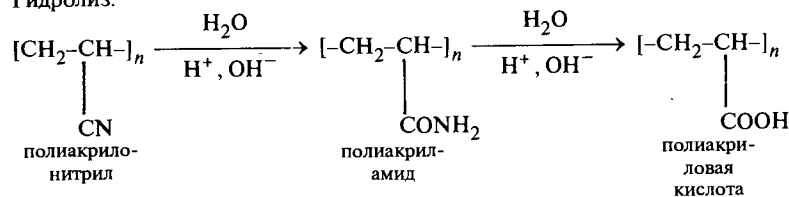
Процессы поликонденсации можно проводить в расплаве (если мономеры и полимер достаточно устойчивы при температуре плавления полимера), в растворе, в твердой фазе, а также на поверхности раздела двух фаз (несмешивающихся жидкости, жидкость – твердое вещество и т. д.). В условиях глубокого вакуума, обеспечивающего удаление низкомолекулярных продуктов реакции, при температуре ниже или выше  $T_{пл}$  можно проводить реакцию дополиконденсации (соответственно в твердой или жидкой фазе).

#### 5.4. ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

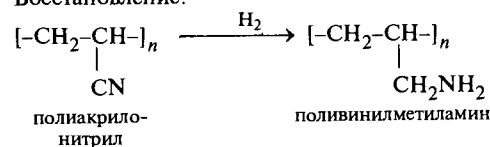
Полимераналогичными превращениями называют реакции, протекающие без изменения степени полимеризации, но приводящие к замене одних функциональных групп другими.

**Пример.** Большие возможности для полимераналогичных превращений представляют нитрильные группы в полиакрилонитриле.

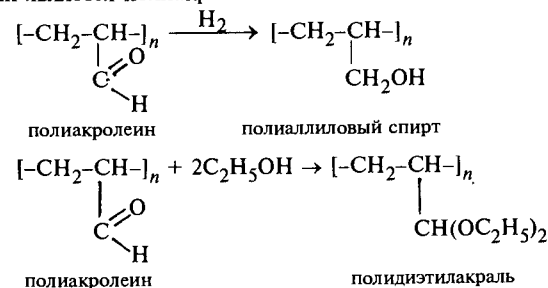
Гидролиз:



Восстановление:



**Пример.** Удобным объектом для различных полимераналогичных превращений является полиакролеин:



Боковые заместители в высокомолекулярных соединениях способны ко всем реакциям и превращениям, характерным для данных радикалов.



## ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Какие процессы синтеза полимеров могут быть отнесены: к полимеризационным; к поликонденсационным? Приведите примеры.

2. Перечислите основные стадии процесса химически инициированной полимеризации. Каковы особенности протекания полимеризации в гомофазной и гетерофазной системах?

3. Какими физико-химическими факторами определяется эффективность инициаторов?

4. Какими факторами в процессе полимеризации определяется длина кинетической цепи, материальной цепи?

5. В результате каких элементарных процессов, протекающих в реакционной среде при полимеризации виниловых мономеров, происходит увеличение полидисперсности полимера; возникает разветвленность полимера?

6. Какими физико-химическими факторами отличается процесс полимеризации при малых конверсиях; при глубоких конверсиях?

7. Рассчитать константы сополимеризации акрилонитрила и винилфторида при полимеризации в растворе, если степень превращения 6%, а составы исходной смеси и полученного сополимера следующие:

Состав смеси мономеров, %(мол.):							
акрилонитрил.....	5	10	20	30	50	70	80
винилфторид.....	95	90	80	70	50	30	20

Состав сополимера, %(мол.):							
акрилонитрил.....	71,6	84,8	92,0	97,3	97,8	99,1	99,4
винилфторид.....	28,4	15,2	8,0	2,7	2,2	0,9	0,6

8. Рассчитать константы сополимеризации в растворе винилфторида и акриловой кислоты при степени превращения 6% и следующих составах исходной смеси и сополимера:

Состав смеси мономеров, %(мол.):						
винилфторид.....	10,2	28,1	31,0	49,6	70,3	80,2
акриловая кислота.....	89,8	71,9	69,0	50,4	29,7	19,8

Состав сополимера, %(мол.):						
винилфторид.....	9,7	21,5	22,3	30,0	47,9	56,4
акриловая кислота.....	90,3	78,5	77,7	70,0	52,1	43,6

9. Рассчитать константы сополимеризации винилфторида и винилхлорида при степени превращения 5% и следующих составах исходной смеси мономеров и сополимера:

Состав смеси мономеров, %(мол.):									
винилфторид.....	90	80	70	60	50	40	30	20	10
винилхлорид.....	10	20	30	40	50	60	70	80	90

Состав сополимера, %(мол.):									
винилфторид.....	77,5	59,0	55,5	34,4	25,5	18,5	12,5	7,4	3,4
винилхлорид.....	22,5	41,0	44,5	65,6	74,5	81,5	87,5	92,6	96,6

10. Из данных задачи 9 рассчитать  $Q$  и  $e$  для винилфторида. Значения  $Q_1$  и  $e_1$  для винилхлорида принять из справочных таблиц.

11. Рассчитать константы сополимеризации винилфторида и винилацетата, если при степени превращения 4% получен сополимер, содержащий в своем составе следующее количество фтора:

Состав смеси мономеров, доли:								
винилфторид.....	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
винилацетат.....	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1

Содержание фтора в сополимере, %(мол.)								
.....	1,72	2,8	3,2	4,1	6,6	10,6	14,2	18,5

12. Рассчитать теоретическое содержание азота в поли-ε-капроамиде, полиэнантоамиде, полигексаметиленадипамиде. Привести химическую структуру этих полимеров.

13. Рассчитать теоретическое содержание кислорода в поли-ε-капроамиде, поливиниловом спирте, полиакролеине, поливинилпирролидоне.

14. Рассчитать теоретическое содержание фтора в политетрафторэтилене, поливинилфториде, поливинилиденфториде. Привести химическую структуру этих полимеров.

15. Рассчитать теоретическое содержание азота в полиакриламиде, полиакрилонитриле, полипропиленамине.

16. Рассчитать теоретическое содержание связанной уксусной кислоты в поливинилацетате.

17. Рассчитать теоретическое содержание амидных групп в полиакриламиде.

18. Определить соотношение мономеров в сополимере метилакрилата и *n*-бромстирола, если сополимер содержит 3,4% брома. Привести химическую структуру этого сополимера.

19. Рассчитать содержание связанной уксусной кислоты и азота в сополимере акрилонитрила и винилацетата, если сополимер содержит 72% (мас.) акрилонитрила. Привести химическую структуру этого сополимера.

20. Рассчитать содержание азота в модифицированном полиакрилонитриле, если 75% нитрильных групп гидролизовано до амидных.

21. Рассчитать соотношение мономерных звеньев в сополимере метилакрилата и винилиденхлорида, если содержание хлора в нем составляет 53%. Привести химическую структуру этого сополимера.

22. Рассчитать содержание азота в модифицированном полиакрилонитриле, если 18% нитрильных групп гидролизовано до карбоксильных. Привести химическую структуру этого сополимера. Какими физико-химическими свойствами он будет обладать?

23. Рассчитать содержание хлора и азота в сополимере акрилонитрила и винилиденхлорида, если сополимер содержит 35% винилиденхлорида.

24. Рассчитать содержание связанной уксусной кислоты в сополимере акрилонитрила и винилацетата, если сополимер содержит 96% (мас.) акрилонитрила. Привести химическую структуру этого сополимера.

25. Определить соотношение мономеров в сополимере акрилонитрила и винилацетата, если содержание азота в нем составляет 21,4%.

26. Рассчитать содержание хлора и азота в сополимере винилхлорида и винилацетата, если содержание винилхлорида в сополимере 50% (мол.).

27. Рассчитать соотношение мономерных звеньев в сополимере и содержание азота в нем, если исходная смесь состояла из 42% (мас.) акрилонитрила и 58% (мас.) метилметакрилата.

28. Рассчитать соотношение мономерных звеньев в сополимере и содержание азота в нем, если исходная смесь содержала 68% (мас.) акрилонитрила и 32% (мас.) бутадиена.

29. Рассчитать соотношение мономеров в исходной смеси, если сополимер содержит 45% (мас.) метилметакрилата и 55% (мас.) *m*-бромстирола. Привести химическую структуру этого сополимера.

30. Рассчитать содержание мономерных звеньев и азота в сополимере, если исходная смесь содержит 85% (мас.) стирола и 25% (мас.) винилпиридина. Привести химическую структуру этого сополимера.

31. Рассчитать содержание мономеров в исходной смеси, если сополимер содержит 36% (мас.) винилацетата и 64% (мас.) винилбромид. Привести химическую структуру этого сополимера.

32. Рассчитать соотношение мономерных звеньев в сополимере, если исходная смесь содержит 66% (мас.) акрилонитрила и 34% (мас.) метакролеина.

33. Рассчитать соотношение мономеров в исходной смеси, если сополимер содержит 74% (мас.) винилиденхлорида и 26% (мас.) винилацетата. Привести химическую структуру этого сополимера, подвергнутого исчерпывающему гидролизу метанольным раствором щелочи.

34. Рассчитать соотношение мономерных звеньев в сополимере и содержание азота в нем, если исходная смесь состояла из 60% (мас.) акрилонитрила и 40% (мас.) метилвинилкетона.

35. Рассчитать соотношение мономеров в исходной смеси, если сополимер содержит 83% (мас.) стирола и 17% (мас.) винилпиридина.

36. Рассчитать эффективность динитрила азо-*bis*-изомасляной кислоты, если за 10 мин протекания реакции разложилось  $3,5 \cdot 10^{-3}$  моль инициатора и образовалось  $2,7 \cdot 10^{-3}$  моль полимера.

37. Рассчитать количество молей образовавшегося полистирола, если известно, что эффективность инициатора – пероксида бензоила – в реакции полимеризации стирола составляла 0,56. Через 25 мин разложилось  $4,5 \cdot 10^{-3}$  моль инициатора. Обрыв цепей происходит преимущественно в результате диспропорционирования.

38. Пусть сосуд с циклопентадиеном выдерживается при температуре, при которой полимеризация происходит быстро, а деполимеризация не имеет существенного значения. Приведет ли полимеризация к превращению практически всего циклопентадиена в одну гигантскую молекулу? Если да (или нет), то почему? Каковы должны быть условия полимеризации для образования полимерных молекул высокой молекулярной массы?

39. При довольно медленной полимеризации аллилацетата в присутствии свободнорадикальных инициаторов образуется продукт со сравнительно короткими цепями. Дейтерированный аллилацетат, имеющий строение  $\text{CH}_2=\text{CHCD}_2\text{O}_2\text{CCH}_3$ , полимеризуется быстрее и дает полимер с высокой молекулярной массой. Объяснить причину наблюдаемого явления.

40. Скорость реакции полимеризации некоторого полимера возрастает с повышением температуры. По ионному или радикальному механизму протекает эта реакция? Какие экспериментальные методы, кроме изучения влияния температуры, можно использовать для определения типа инициирования процесса полимеризации?

41. Продукт, полученный при полимеризации 4-метилгептадиена-1,6, не содержит ненасыщенных связей. Какова его химическая структура?

42. Рассчитать эффективность инициатора динитрила азодизомасляной кислоты, если за 30 мин при 80 °С разложилось  $5 \cdot 10^{-3}$  моль инициатора, но образовалось  $2,4 \cdot 10^{-3}$  моль поливинилацетата.

43. Рассчитать выход полиакрилонитрила, если известно, что диметилловый эфир азодизомасляной кислоты через 20 мин реакции образовал  $4 \cdot 10^{-4}$  моль радикалов, а эффективность инициатора в этих условиях  $f_s = 0,42$ . Молекулярная масса  $\bar{M}_n = 47000$ .

44. Рассчитать эффективность инициатора гидропероксида *трет*-бутила, если при 110 °С через 1 ч образовалось  $7 \times 10^{-3}$  моль радикалов и  $1,6 \cdot 10^{-3}$  моль полиметилметакрилата.

45. Рассчитать содержание мономеров в исходной смеси, если сополимер винилацетата и винилбромид при степени превращения 4% содержит 54% связанной уксусной кислоты.

46. Рассчитать соотношение мономеров в исходной смеси, если при степени превращения 5% сополимер акрилонитрила и винилиденхлорида содержит 32% хлора. Привести химическую структуру этого сополимера.

47. Вычислить значения относительной реакционной способности  $r_1$  и  $r_2$  следующих мономеров при синтезе сополимеров: акрилонитрил – винилхлорид и акрилонитрил – метилакрилат. Значения  $Q$  и  $e$  для этих мономеров приведены в Приложении 10.

48. Гомофазная полимеризация акрилонитрила в присутствии 2,2'-азо-*бис*-изобутиронитрила, меченного по метильной группе  $C^{14}$ , приводит к получению полимера, в котором на 1 макромолекулу приходится 1,32 фрагмента инициатора. Описать механизм данного синтеза, соответствующий этим результатам эксперимента, и рассчитать соотношение констант скоростей роста и обрыва цепей.

49. Продукт радикальной полимеризации 2-хлорбутадиена – полихлоропрен – имеет аморфную структуру и температуру стеклования  $-40$  °С. Можно ли на основании этих свойств предположить, что при полимеризации происходит присоединение исключительно в положение 1,4? Обоснуйте свой ответ.

50. Рассчитать время, необходимое для получения прядильного раствора полиакрилонитрила в диметилформамиде, если реакция проводится при температуре 75 °С в присутствии  $3 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup> ДАК. Прядильный раствор должен иметь концентрацию 18% (мас.) по полимеру. Концентрация НАК – 5 моль/дм<sup>3</sup>.

О реакции известно следующее:

$$K_d^{75} = 5,44 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}, \quad \Delta E_d = 83,7 \text{ кДж/моль};$$

$$K_p^{50} = 1,96 \cdot 10^3 \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с}), \quad \Delta E_p = 16,3 \text{ кДж/моль};$$

$$K_o^{60} = 78,2 \cdot 10^3 \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с}), \quad \Delta E_o = 15,5 \text{ кДж/моль}.$$

Эффективность иницирования в ходе процесса изменяется, но имеет среднее значение  $f_s = 0,41$ .

51. Полимеризация метилметакрилата, иницируемая *На*-нафталином, проводится в растворе: в воде, в тетрагидрофуране и в нитробензоле. В каком растворителе скорость полимеризации будет максимальной? Обсудите влияние растворителя на кинетику синтеза полимера.

52. Полимеризация 40% (мас.) раствора акрилонитрила в диметилформамиде проводится при 70 °С. В течение 22 ч достигается степень конверсии 65%. В качестве инициатора использован динитрил азодизомасляной кислоты, взятый в количестве  $3 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> мономера. Константа скорости распада инициатора в начальный момент реакции составляет  $5,4 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ , константа роста цепи –  $1960 \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$ ; плотность реакционной смеси  $890 \text{ кг/м}^3$ . Предполагается также, что полимер не принимает участия в реакциях переноса, а в 50% случаев обрыв цепи происходит за счет диспропорционирования. Вычислить длину кинетической цепи и константу переноса радикала на мономер, если среднечисленная степень полимеризации полученного полимера  $\bar{P}_n = 1500$ .

53. Полимеризация стирола в тетрахлориде углерода в присутствии пероксида бензоила при 70 °С характеризуется следующими данными:

$t$ , мин .....	0	15	30	45	60	75	90	105	120
Количество полимера в растворе, % .....	0	1	3	5	8	10	12	15	20
$K_d \cdot 10^5, \text{ с}^{-1}$ .....	1,05	0,92	1,02	1,13	1,10	1,10	1,14	1,02	1,23
$f_s$ .....	0,82	0,59	0,57	0,53	0,52	0,49	0,48	0,36	0,34

Как в условиях реакции изменяется соотношение  $K_p/K_o^{1/2}$ , если известно, что исходная концентрация инициатора была  $3,3 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>?

54. При изучении кинетики полимеризации винилацетата в разбавленном растворе в присутствии вновь синтезированного, ранее не испытанного инициатора А было также определено

отношение  $K_p/K_o^{1/2} = 77,7$  и были получены следующие результаты:

$t$ , мин.....	10	15	25	40	80	100	120
Выход, %.....	19,41	25,00	39,56	54,67	79,46	86,65	91,33

Концентрация инициатора  $0,01$  моль/дм<sup>3</sup>.

Определить величину константы инициирования в условиях реакции.

55. Полимеризация винилового мономера в присутствии пероксида бензоила проводится в промышленном реакторе в изотермическом режиме при  $95^\circ\text{C}$ . Скорость подъема температуры –  $1$  град/мин.

Показать расчетом, насколько существенно изменится концентрация инициатора в реакционной смеси к моменту выхода аппарата на режим, если исходная реакционная смесь содержит  $0,05$  моль/дм<sup>3</sup> инициатора. При расчете принять, что коэффициент эффективности инициатора в процессе разогрева не меняет своей величины:  $f_3 = 0,56$ . Какой концентрации необходимо приготовить раствор акрилонитрила в диметилформамиде, чтобы при разогреве реактора с  $70$  до  $85^\circ\text{C}$  со скоростью  $1$  град/мин произошла полимеризация нитрила акриловой кислоты не более чем на  $0,5\%$ ? Концентрация инициатора – динитрила азодиизомасляной кислоты –  $1\%$  от мономера.

Из литературных данных известно, что

$$K_p^{60} = 1,96 \cdot 10^3 \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с}), \quad \Delta E_p = 16,3 \text{ кДж/моль.}$$

$$K_o^{60} = 78,2 \cdot 10^7 \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с}), \quad \Delta E_o = 15,5 \text{ кДж/моль.}$$

Константа скорости разложения ДАК:

$$K_d^{71} = 5,44 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}, \quad \Delta E_d = 83,7 \text{ кДж/моль;}$$

$$K_i^{60} = 5 \cdot 10^{-9} \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с}), \quad \Delta E_i = 60 \text{ кДж/моль.}$$

Принять, что эффективность инициатора составляет  $f_3 = 0,5$  и не изменяется в ходе процесса.

57. В результате свободнорадикальной полимеризации стирола образуется атактический полимер. Объясните, как следует интерпретировать этот факт с точки зрения характера присоединения мономерных звеньев к растущему макрорадикалу.

58. При степени конверсии винилацетата  $5\%$  эффективная вязкость раствора составила  $0,62$  Па · с. Через  $3$  ч вязкость раствора возросла до  $1,3 \cdot 10^2$  Па · с. Как изменились  $K_o$  и  $K_p$  цепи в результате такого увеличения вязкости?

59. Изучение кинетики гомофазной полимеризации акрилонитрила в диметилформамиде привело к получению следующих результатов:

$t$ , ч.....	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
Выход, %.....	17,1	31,0	38,5	43,0	46,5

О процессе известно: концентрация акрилонитрила –  $3,0$  моль/дм<sup>3</sup>, количество динитрила азодиизомасляной кислоты –  $0,5$  моль/дм<sup>3</sup>, температура процесса –  $75^\circ\text{C}$ .

На основании литературных данных эта реакция характеризуется следующими константами:

$$K_d = 5,44 \cdot 10^{-5} \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с}),$$

$$K_p/K_o^{1/2} = 7 \cdot 10^{-2} \text{ дм}^{1,5}/(\text{моль}^{0,5} \cdot \text{с}^{0,5}).$$

Проследить за изменением эффективности инициатора в ходе процесса. Какая доля инициатора разложится к концу процесса?

60. При проведении реакции полимеризации стирола  $[M] = 3,5$  моль/дм<sup>3</sup> под действием динитрила азодиизомасляной кислоты  $[I] = 3 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup> в бензоле требуется получить полимер со средней степенью полимеризации  $3000$ . Какого выхода полимеризации следует ожидать, если известно, что  $K_d = 4,7 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ , а эффективность инициатора на момент завершения реакции составляет  $0,288$ ? Известно также, что эффективность инициатора в этих условиях изменяется линейно в соответствии с зависимостью  $f_3 = 0,413 - 0,0208t$ , где  $t$  – время (ч).

61. Для прекращения реакции полимеризации, увеличения средней величины молекулярной массы и уменьшения полидисперсности полимера после  $5$  ч проведения полимеризации в реакционную смесь добавили ингибитор в количестве, соответствующем количеству радикалов, находящихся в реакционной смеси.

Рассчитать константу скорости обрыва цепи ингибитором, если известно, что: концентрация мономера –  $5$  моль/дм<sup>3</sup>, концентрация инициатора –  $3 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>, эффективность инициатора  $f_3 = 0,38$ , константа скорости распада инициатора  $K_d = 0,43 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ ,  $K_p = 660 \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$ ,  $K_o = 86,5 \cdot 10^6 \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$ . Известно также, что степень конверсии мономера к моменту введения ингибитора составила  $50\%$ .

62. В результате полимеризации акрилонитрила в  $50,5\%$ -м водном растворе роданида натрия под действием динитрила азодиизомасляной кислоты, взятого в количестве  $0,1\%$  (мол.) по отношению к мономеру, после  $4$  ч ведения процесса получен полимер со средней степенью полимеризации  $1100$ . Выход по-

лимера составил 76%. Константа скорости распада инициатора в условиях процесса  $K_d = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ .

Определить эффективность инициатора на момент завершения синтеза.

63. Показать расчетом, как следует изменить соотношение мономер:инициатор, чтобы при одной и той же температуре и одном и том же времени процесса получить продукт со степенью полимеризации, в 1,5 раза меньшей. Степень превращения и эффективность инициатора в обоих случаях принять одинаковыми.

64. На сколько требуется увеличить продолжительность процесса, если необходимо увеличить степень превращения некоторого винилового мономера с 50 до 55%, сохранив при этом среднюю степень полимеризации продукта? Соотношение мономер:инициатор не меняется. Реакция проводится при той же температуре и в том же растворителе. Время реакции в первом случае составило 3,5 ч;  $K_d = 3,4 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ .

65. Определить требуемую концентрацию инициатора радикальной полимеризации винилового полимера, необходимую для того, чтобы через 4 ч ведения процесса 55% исходного мономера превратилось в полимер. О реакции известно следующее: эффективность инициатора  $f_3 = 0,6$ ;  $K_d = 5,4 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ ;  $K_p/K_o^{1/2} = 0,07 \text{ дм}^{1,5}/(\text{моль}^{0,5} \cdot \text{с}^{0,5})$ . Реакция проводится в растворе.

66. Получены два образца полимера при одной и той же конверсии исходного мономера – 70%. Однако средняя степень полимеризации и доля разветвленных макромолекул оказались разными:  $\bar{P}_1 = 950$ ,  $\bar{P}_2 = 1040$ ,  $\kappa'_1 = 0,24$  и  $\kappa'_2 = 0,26$ , где  $\kappa'$  – доля разветвленных макромолекул.

Рассчитать значение констант передачи цепи  $C_p$  для этой пары мономер – полимер.

67. Получены 2 образца полиметилметакрилата. В первом случае степень превращения составила 75, а во втором 95%. Плотность ветвления в одном случае была равна  $1,27 \cdot 10^{-4}$ , а в другом  $3,23 \cdot 10^{-4}$ . Рассчитать константу переноса цепи на полимер  $C_p'$ .

68. Рассчитать долю разветвленных макромолекул при синтезе полиакрилонитрила, если степень превращения исходного мономера составляет 90%, а  $C_p'$  в условиях реакции  $3,5 \cdot 10^{-4}$ ; среднечисленная молекулярная масса – 65000.

69. Рассчитать состав сополимера по данным состава смеси мономеров и сопоставить с экспериментально полученными данными, приведенными в таблице:

Система	Мономер	Содержание, % (мол.)	Состав сополимера, % (мол.)	
			определено	вычислено
1	Стирол	31,24	43,4	
	Метилметакрилат	31,12	39,4	
	Винилиденхлорид	37,64	17,2	
2	Метилметакрилат	35,10	50,8	
	Акрилонитрил	28,24	28,3	
	Винилиденхлорид	36,66	20,9	
3	Стирол	34,03	52,8	
	Акрилонитрил	34,49	36,7	
	Винилиденхлорид	34,48	10,5	
4	Стирол	35,92	44,7	
	Метилметакрилат	36,03	26,1	
	Акрилонитрил	28,05	29,2	
5	Стирол	20,00	55,2	
	Акрилонитрил	20,00	40,3	
	Винилиденхлорид	60,00	4,5	
6	Стирол	53,23	52,6	
	Метилметакрилат	26,51	20,2	
	Акрилонитрил	20,26	27,2	
7	Стирол	27,76	36,4	
	Метилметакрилат	52,06	40,6	
	Акрилонитрил	20,18	23,0	
8	Стирол	28,32	38,4	
	Метилметакрилат	28,24	23,0	
	Акрилонитрил	43,44	38,6	

70. При полимеризации акрилонитрила получены 3 полимера со средними степенями полимеризации соответственно 800, 1200 и 1800. Для синтеза в качестве инициатора использован ДАК в количестве  $0,5 \cdot 10^{-2}$ ;  $0,34 \cdot 10^{-2}$  и  $0,24 \cdot 10^{-2}$  моль/моль мономера соответственно. Условия проведения процесса не менялись. Степень конверсии во всех случаях составляла 55%.

Установить связь между количеством инициатора и количеством разветвленных макромолекул, если известна  $C_p' = 4,7 \cdot 10^{-4}$ .

71. Назвать основные методы проведения процесса полимеризации.

72. Какими факторами в процессе поликонденсации определяется длина материальной цепи полимера? Как влияет степень завершённости реакции поликонденсации на: молекулярную массу; полидисперсность полимера?

73. Как бы вы экспериментально определили, по какому механизму (полимеризации или поликонденсации) идет образование полимера из неизвестного мономера?

74. Сколько бензойной кислоты нужно добавить в реакционную смесь эквимолекулярных количеств адипиновой кислоты и гексаметилендиамина для получения полимера со среднечисленной молекулярной массой 10000 при степени превращения 99,5%? Прodelать такой же расчет для полимеров с молекулярными массами 19000 и 28000 соответственно.

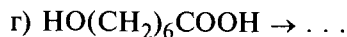
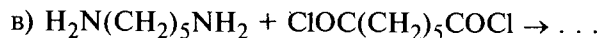
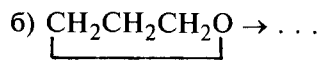
75. Написать уравнение реакции поликонденсации аминокислоты и рассчитать степень завершённости реакции, если средневзвешенная молекулярная масса полимера 28000.

76. Определить степень завершённости реакции поликонденсации глутаровой кислоты и гексаметилендиамина, если получен полимер со среднечисленной молекулярной массой 14800.

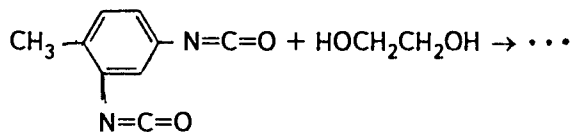
77. Определить степень полимеризации и полидисперсность продукта поликонденсации азелаиновой кислоты и гексаметилендиамина, если степень завершённости реакции 99,16%.

78. Написать уравнение реакции поликонденсации пимелиновой кислоты и бутандиола-1,4; рассчитать степень полимеризации и средневзвешенную молекулярную массу полимера, если степень завершённости реакции 99,5%.

79. Написать схему реакции образования полимеров из следующих мономеров и назвать эти полимеры:



д)



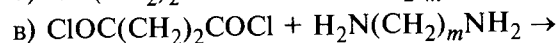
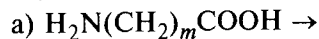
Какова структура элементарного звена полимеров, можно ли для получения тех же полимеров использовать другие мономеры? Если да, то какие?

Указать, какие из полимеров можно получить полимеризацией, а какие — поликонденсацией.

80. Взаимодействие поливинилхлорида с цинком в среде спирта приводит к удалению 85% хлора в виде хлорида цинка, однако ненасыщенного полимера при этом не образуется. На что указывают эти результаты относительно структуры ПВХ? Можно ли ожидать, что при действии цинка осуществимо удаление всего количества хлора, содержащегося в ПВХ? Мотивируйте ответ.

81. Полиэтилен низкой плотности существенно отличается по своим свойствам от полиэтилена, полученного на катализаторе Циглера: он имеет более низкие плотность и температуру плавления. Было высказано предположение, что это связано с разветвленностью цепей продукта, синтезированного при высоком давлении. Объяснить, каким образом в процессе полимеризации могут образовываться разветвленные макромолекулы и какое они могут оказать влияние на плотность,  $T_{\text{пл}}$  и растворимость полимера?

82. Рассмотреть возможность циклизации в процессе поликонденсации следующих мономеров:



при  $m$  от 2 до 10. На какой стадии (стадиях) реакции циклизация становится возможной? Какие факторы следует считать определяющими для направления реакции в сторону циклизации или в сторону образования линейных полимеров?

83. Предложить схему превращения поливинилацетата в поливинилхлорид методом полимераналогичных превращений.

84. Предложить метод придания анионообменных свойств полиакрилонитрильным волокнам.

85. Написать уравнения реакций: а) хлорирования полиэтилена; б) хлорирования полиизопрена; в) сульфохлорирования полиэтилена; г) синтеза анионообменного полимера на основе полистирола; д) окисления полиакрилонитрила.

86. Анионная полимеризация оксида этилена обычно приводит к образованию полимеров со сравнительно низкой молекулярной массой. Объяснить причины этого явления.

87. При рассмотрении строения макромолекул различных полимеров, полученных на основе алкенов, были сделаны сле-

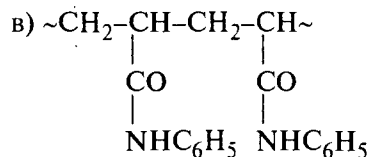
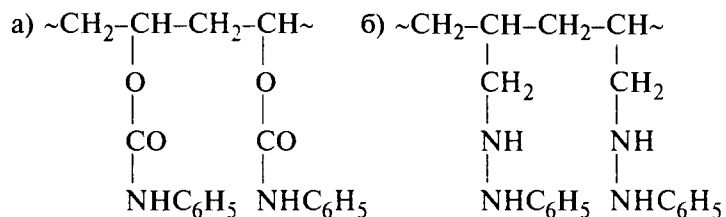
дующие выводы: а) известные полимеры получены главным образом на основе этилена, монозамещенных и 1,1-дизамещенных производных этилена; полимеры на основе 1,2-дизамещенных производных этилена практически неизвестны; б) большинство полимеризационных процессов идет по радикальному механизму и лишь сравнительно немногие реакции протекают по ионному механизму.

На каком основании можно сделать эти выводы? Может быть, они являются в достаточной степени случайными? Аргументируйте свою точку зрения.

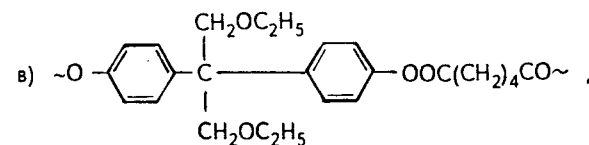
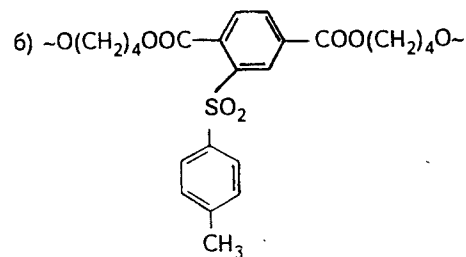
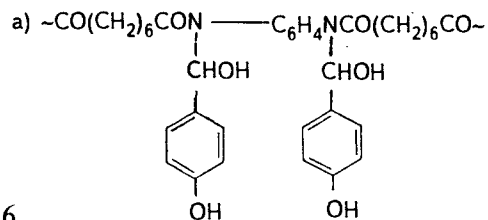
88. При свободнорадикальном инициировании реакции хлорирования полиэтилена в присутствии сернистого ангидрида образуется полимер, содержащий большое количество хлора и небольшое количество сульфохлоридных групп ( $-\text{SO}_2\text{Cl}$ ). Заместители расположены вдоль цепей более или менее регулярно. Написать наиболее вероятную схему этих реакций замещения. Какими физическими свойствами должен обладать сульфохлорированный полимер, если замещение доведено до такой степени, при которой одна замещенная группа приходится на 50 – 100 метиленовых групп? Возможно ли образование "сшитых" полимеров?

89. Что должно произойти, если образец высокомолекулярной полиакриловой кислоты поместить в раствор  $\text{NaOH}$ ?

90. Предложить схемы получения следующих полимеров:



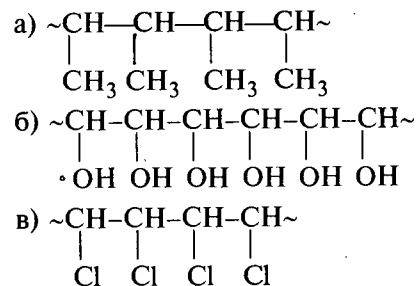
91. Предложить схемы получения следующих полимеров:



92. Предложить схему полимераналогичных превращений для получения из полипропилена полиметилакрилата.

93. Предложить метод придания полипропиленовым волокнам катионообменных свойств.

94. Предложить схемы синтеза следующих полимеров:



## ПРИРОДНЫЕ ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИЕ ПОЛИМЕРЫ

Применение природных волокнообразующих полимеров (целлюлозы, хитина, фибриллярных белков) для производства химических волокон и пленок определяется не столько историческими причинами (стремлением создать искусственный хлопок, искусственную шерсть), сколько технико-экономическими факторами:

объективно надвигающимся истощением запасов нефти, газа, каменного угля – основных видов исходного сырья для производства синтетических волокнообразующих полимеров;

воспроизводимостью природных волокнообразующих полимеров и возможностями генной инженерии для разрешения проблем промышленного производства их без истощения природных ресурсов.

Естественно, что новый виток научно-технического прогресса в области производства полимерных материалов на основе природных волокнообразующих полимеров должен сопровождаться качественно новыми инженерными решениями в обезвреживании производства и резким ослаблением экологического прессинга.

Комплекс физико-химических свойств природных волокнообразующих полимеров обусловлен первичным, вторичным и более высокими уровнями их структурной организации. Каждый из полимеров, представляющий интерес как волокнообразующий (целлюлоза, хитин, фибриллярные белки), имеет определенное биофункциональное назначение. Особенность биосинтетических процессов такова, что первичная структура макромолекул этих полимеров формируется как регулярная, несмотря на возможность случайного включения в них "дефектных" звеньев. Регулярность строения полимерных цепей предопределяет возможность их самоупорядочения (кристаллизации). Параметр гибкости макромолекул природных волокнообразующих полимеров  $f_{\phi}$  несколько больше 0,63, что позволяет отнести их к полужесткоцепным полимерам.

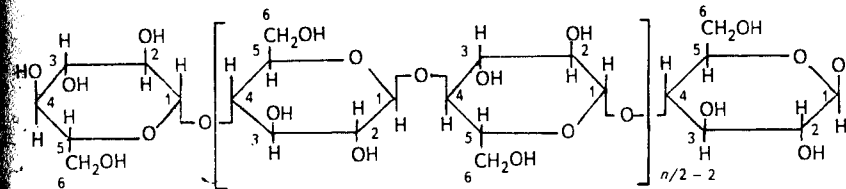
Так, проявление сегментальной подвижности макромолекул целлюлозы возможно лишь при условии присутствия хотя бы небольших количеств воды, являющейся пластификатором для этого полимера. В условиях интенсивного набухания, а также в концентрированных растворах макромолекулы природных волокнообразующих полимеров способны к самоупорядочению с образованием жидкокристаллических структур.

Вторичная структура макромолекул этих полимеров фиксируется системой внутри- и межмолекулярных водородных связей.

### 6.1. ЦЕЛЛЮЛОЗА

#### 6.1.1. Строение целлюлозы

Элементный состав целлюлозы описывается эмпирической формулой  $C_6H_{10}O_5$ . В настоящее время можно считать установленной следующую структурную формулу целлюлозы ( $n$  – степень полимеризации):



Макромолекула целлюлозы [поли(ангидро-β-D-глюкоза)] характеризуется следующими особенностями:

- 1) элементарные звенья представляют собой пирановые циклы, имеющие преимущественно конформацию "кресла" (С-конформацию);
- 2) пирановые циклы связаны между собой полуацетальной, так называемой 1,4-глюкозидной связью; одной концевой группой макромолекулы целлюлозы является гидроксил у 4-го С-атома, а другой – глюкозидный гидроксил;
- 3) каждое элементарное звено имеет 3 гидроксильных группы: одну первичную – у 6-го С-атома и две вторичные – у 2-го и 3-го С-атомов; НО-группы включены во внутри- и межмолекулярные водородные связи;
- 4) полимерная цепь стереорегулярна: последовательность пирановых циклов характеризуется синдиотактичностью.



### 6.1.2. Некоторые физико-химические свойства целлюлозы

Макромолекулы целлюлозы относятся к полужесткоцепным образованиям. Способность к конформационным переходам обусловливается возможностью вращения пиранозных циклов вокруг глюкозидных связей. Скелетная гибкость полимерных цепей связана со степенью полимеризации  $\bar{P}_n$  следующим отношением:

$$\left[\bar{h}_0^2\right]^{1/2} = 4,26\bar{P}_n^{1/2}. \quad (6.1)$$

Это соотношение справедливо для  $\bar{P}_n > 50$ .

Потенциальный барьер вращения обусловлен органическими, вносимыми внутри- и межмолекулярными водородными связями: все гидроксильные группы элементарного звена включены в эту систему.

Ограниченная подвижность регулярно построенных полимерных цепей предопределяет способность их к самоупорядочению: целлюлоза является катализирующим полимером. Кристаллическая фаза полимерного субстрата целлюлозы характеризуется полиморфизмом. Элементарная кристаллографическая ячейка включает антипараллельно расположенные целлобиозные звенья

с периодом идентичности вдоль цепи  $b = 10,30 \text{ \AA}$  (табл. 6.1).

Идентифицированы четыре основные кристаллические модификации целлюлозы: I, II, III и IV. Кроме того, описана модификация X, весьма близкая к IV. Структура Cell I характерна для природных препаратов целлюлозы (так называемой на-

Таблица 6.1. Кристаллографические характеристики целлюлозы различных модификаций

Параметр	Кристаллическая модификация			
	I	II	III	IV
$a, \text{ \AA}$	8,20	8,02	7,74	8,12
$b, \text{ \AA}$	10,30	10,30	10,30	10,30
$c, \text{ \AA}$	7,90	9,03	9,36	7,99
$\beta^\circ$	83,3	62,8	58,0	90,0
Группа	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная	Ромбическая
$\rho, \text{ кг/м}^3$	1625	1621	1612	1610

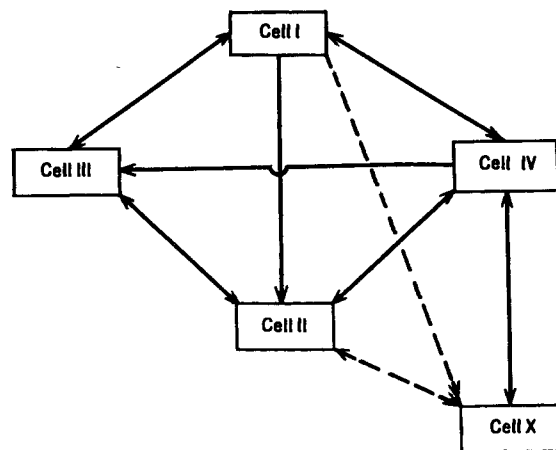


Рис. 6.1. Схема взаимных переходов различных кристаллических модификаций целлюлозы

тивной целлюлозы). Cell II свойственна пересаживаемой целлюлозе (так называемой гидратцеллюлозе). Структурные модификации III, IV и X могут быть получены из Cell I и Cell II.

Различные структурные состояния целлюлозы обратимы (рис. 6.1). В табл. 6.1 приведены кристаллографические характеристики различных структурных модификаций целлюлозы.

Плотность упаковки  $\rho$  структурных элементов в гидратцеллюлозе несколько меньше, чем в нативной. Целлюлоза представляет собой аморфно-кристаллический полимер. Она ограничено набухает в воде; в разбавленных растворах щелочей способна интенсивно набухать. Целлюлоза растворима в следующих растворителях:

Кислоты:

- серная кислота (96%);
- фосфорная кислота (82%);
- трифторуксусная кислота.

Комплексные основания:

- купри(тетрамино)гидроксид (куоксам): водный раствор, содержащий  $\text{Cu}(2+)$  – 3,5 г/дм<sup>3</sup>,  $\text{NH}_3$  – 200 г/дм<sup>3</sup>, сахарозу – 2 г/дм<sup>3</sup>;
- купри(бис-этилендиамин)гидроксид (куен): водный раствор, содержащий  $\text{Cu}(2+)$  – 20 г/дм<sup>3</sup> и  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$  – 120 г/дм<sup>3</sup>;
- кадмий(трис-этилендиамин)гидроксид (кадоксен): водный раствор, содержащий  $\text{Cd}(2+)$  5,5% и  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$  30%;

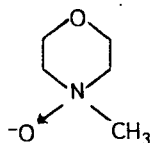
тритарtrato(3)феррат натрия (НЖВК): водный раствор, содержащий НЖВК – 350 г/дм<sup>3</sup>, тартрат натрия – 40 г/дм<sup>3</sup>, гидроксид натрия – 56 г/дм<sup>3</sup>.

Четвертичные аммониевые основания (водные растворы, содержащие 2,5 – 3,0 моль/дм<sup>3</sup>):

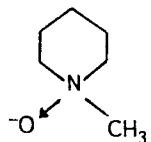
диметилфенилбензиламмоний;  
триэтилбензиламмоний;  
тетрабензиламмоний.

Апротонные растворители:

N-метилморфолин-N-оксид



N-метилпиперидин-N-оксид



диметилформамид + 2 ÷ 3% N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>;

диметилацетамид + 1 ÷ 2% LiCl.

Термодинамическое качество растворителей целлюлозы улучшается в ряду куоксам < кадоксен < куен < НЖВК.

Набухание целлюлозы в концентрированных растворах солей тем интенсивней, чем больше степень гидратации катиона и размер аниона. Степень набухания целлюлозы уменьшается в следующем лиотропном ряду:

Li<sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> > K<sup>+</sup> > Rb<sup>+</sup> > Cs<sup>+</sup>;

Zn<sup>2+</sup> > Mg<sup>2+</sup> > Ca<sup>2+</sup> > Sr<sup>2+</sup> > Ba<sup>2+</sup>;

CNS<sup>-</sup> > I<sup>-</sup> > Br<sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup>.

Целлюлоза – полидисперсный полимер. В зависимости от предыстории дифференциальные кривые ММР могут иметь несколько экстремумов. Обычно полидисперсность целлюлозных препаратов оценивается содержанием трех групп фракций: α-Cell ( $\bar{P}_n > 200$ ), β-Cell ( $\bar{P}_n > 20 \div 200$ ), γ-Cell ( $\bar{P}_n < 20$ ).

α-Cell нерастворима при 20 °С в 18%-м водном растворе NaOH;

β-Cell растворима при 20 °С в 18%-м водном растворе NaOH и осаждается из раствора этанолом;

γ-Cell растворима при 20 °С в 18%-м водном растворе NaOH и не осаждается из раствора этанолом.

Нативная целлюлоза имеет  $\bar{P}_n > 600$ . Гидратцеллюлоза обычно характеризуется  $\bar{P}_n = 250 \div 500$ .

**Вопрос.** Почему для производства вязкой технической нити используют целлюлозу с минимальным содержанием γ- и β-целлюлоз и с высокой ( $\bar{P}_n > 700$ ) молекулярной массой?

**Ответ.** γ- и β-Целлюлозы являются низкомолекулярными фракциями. Их присутствие в полимерном субстрате высокоориентированной структуры, какой является техническая нить, обуславливает возникновение большого количества "слабых мест". Поэтому при многоцикловых нагрузках такие нити будут быстро разрушаться (см. гл. 1 и 3).

Молекулярная масса целлюлозы оценивается по уравнению Марка – Хаувинка – Флори (см. гл. 1):  $[\eta] = K_\eta M^\alpha$ .

Значения  $K_\eta$  и  $\alpha$  для целлюлозы приведены в Приложении 6.

Переосажденная в ацетон целлюлоза имеет аморфное строение. Температура стеклования ее  $T_c = 220$  °С. В присутствии воды вследствие набухания усиливается сегментальное движение полимерных цепей, что проявляется в снижении  $T_c$  влажной целлюлозы. Влияние содержания воды на  $T_c$  целлюлозы описывается уравнением

$$T'_c = 122,9 - 101,4 \lg a_b, \quad (6.2)$$

где  $T'_c$  – температура стеклования влажной целлюлозы;  $a_b$  – содержание воды, моль/основомоль\*

Это уравнение справедливо в диапазоне  $a_b$  от 0,05 до 10,50.

**Вопрос.** Почему амилоза растворима в воде, а целлюлоза – нет?

**Ответ.** Для этого случая алхимическое правило "подобное растворяется в подобном" несправедливо: целлюлоза способна лишь ограниченно набухать в воде. Это определено в основном следующими факторами: относительной жесткостью макромолекул целлюлозы; высокой плотностью когезии как воды, так и целлюлозы, обусловленной интенсивными водородными связями.

Препараты целлюлозы являются пористыми структурами, распределение неплотностей упаковки в которых по размерам проявляется на всех уровнях надмолекулярной организации: "свободный объем", неплотности упаковки микро- и макрофибрилл, трещины и каналы формируют ажурное строение целлюлозного материала. Распределение пор в целлюлозных препаратах иллюстрируется рис. 6.2.

\* Основомоль – молекулярная масса элементарного звена полимерной цепи.

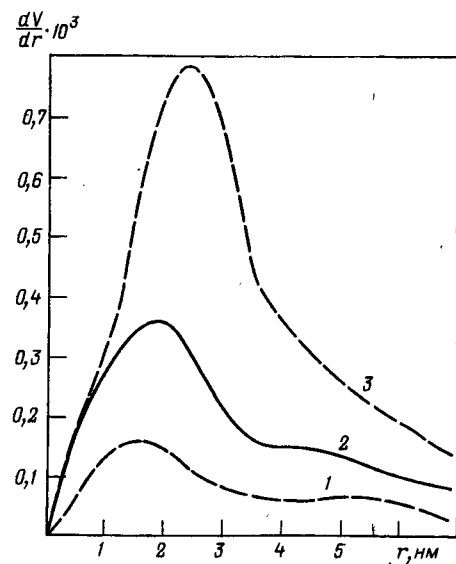


Рис. 6.2. Дифференциальные кривые распределения пор в препаратах целлюлозы:

1 – воздушно-сухая целлюлоза; 2 – после активации парами уксусной кислоты и криогенной сушки; 3 – после набухания в воде с последующей криогенной сушкой;  $r$  – радиус пор;  $V$  – объем пор

Наличие аморфных областей в целлюлозных препаратах, а также пор и пустот обуславливает скорость проникновения различных реагентов в полимерный субстрат. Это особенно важно в связи с тем, что многие химические превращения целлюлозы протекают в гетерогенных условиях и являются диффузно-контролируемыми процессами. Пористость целлюлозных препаратов может быть увеличена инклюзионными обработками (например, парами органической жидкости), а также набуханием в воде с последующей криогенной сушкой (см. рис. 6.2).

Пористость определяет величину внутренней поверхности целлюлозных препаратов  $S_{уд}$ , которая колеблется в пределах от 0,7 до 20 м<sup>2</sup>/г. Аморфизация целлюлозы и разрыхление упаковки структурных элементов обеспечивают возможность ускорения химических превращений целлюлозы под влиянием различных активных реагентов. В соответствии с этим целлюлоза может подвергаться превращениям трех типов:

- а) деструкции, связанной с разрывом гликозидной связи;
- б) реакциям по OH-группам;
- в) реакциям с заменой OH-групп другими функциональными группами.

В результате этих реакций происходит изменение первичной структуры полимера, влекущее за собой изменение гибкости макромолекул и всех уровней надмолекулярной организации.

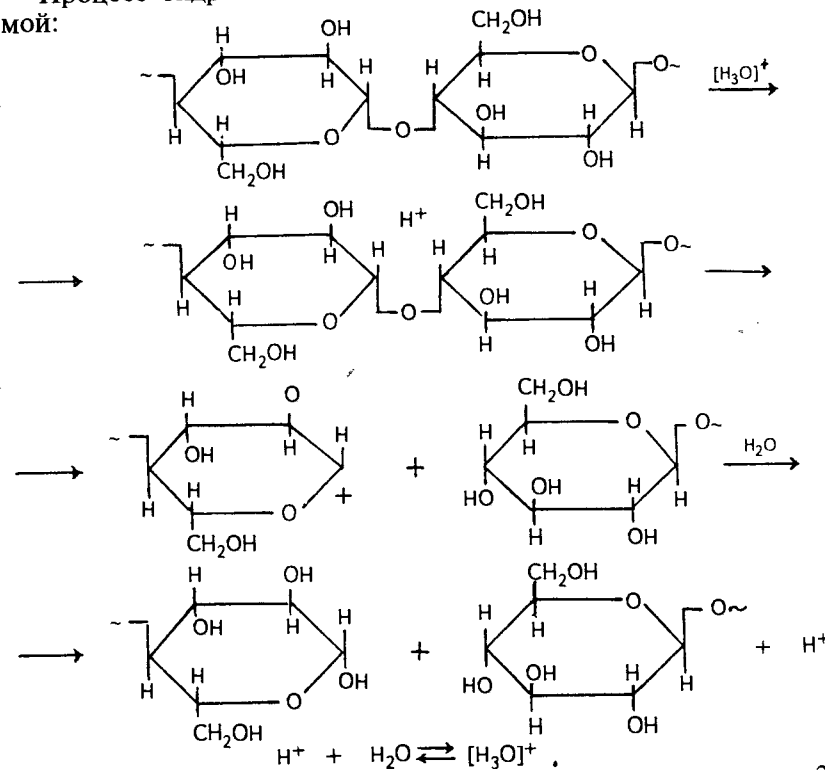
При всех химических воздействиях на целлюлозу происходят в большей или меньшей степени деструкционные процессы. Однако чем плотнее "упакованы" молекулярные цепи, тем медленнее происходит разрыв гликозидных связей.

### 6.1.3. Реакции деструкции

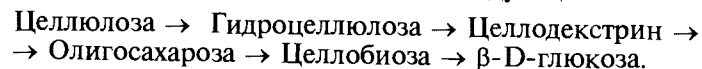
#### Гидролиз

Одним из видов химической деструкции целлюлозы является гидролиз. Под гидролизом понимают процесс взаимодействия целлюлозы с водой с образованием в пределе простых сахаров. При этом разрываются гидролизные связи между звеньями и присоединяется молекула воды в местах разрыва. Реакция гидролиза катализируется ионом водорода, который в водной среде существует в виде иона гидроксония  $[H_3O]^+$ .

Процесс гидролиза можно иллюстрировать следующей схемой:



Взаимодействие иона гидроксония с гликозидной связью приводит к ее возбуждению и ослаблению. Происходит разрыв кислородного мостика с образованием иона карбония. Вследствие своей малой устойчивости ион карбония быстро реагирует с водой, образуя ОН-группу и генерируя протон. Протон с водой вновь образует ион гидроксония. Существенное влияние на скорость гидролиза оказывает плотность упаковки макромолекул целлюлозы (так как процесс гетерогенный). Например, целлюлозные волокна гидролизуются со значительно меньшей скоростью, чем целлюлоза, находящаяся в растворенном состоянии, где все гликозидные ОН-группы доступны разрушающему действию гидролизующего агента (процесс гомогенный). Гидролиз целлюлозы протекает постепенно, приводя к продуктам со все более короткими молекулярными цепями, вплоть до β-D-глюкозы. Последовательность стадий гидролитического распада целлюлозной молекулы выражается следующей схемой:



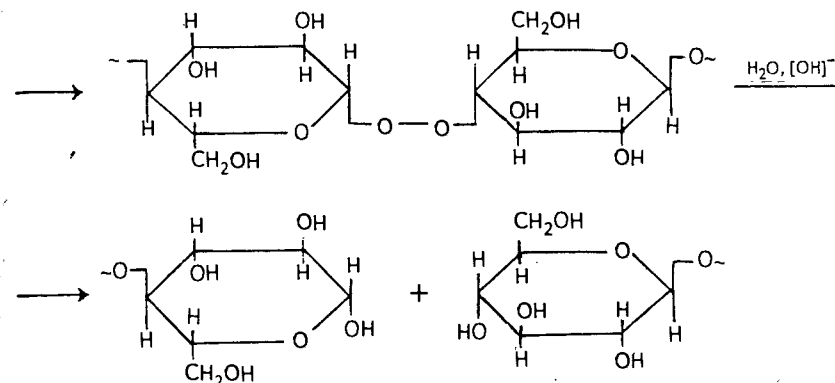
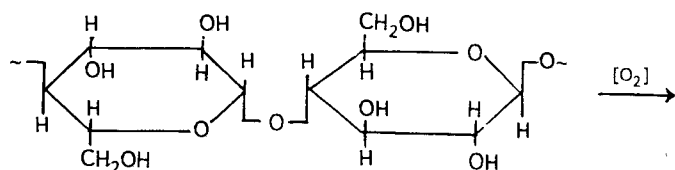
**Вопрос.** Целлюлозу растворили в серной кислоте ( $\rho = 1,838 \text{ кг/дм}^3$ ) и в фосфорной кислоте ( $\rho = 1,426 \text{ кг/дм}^3$ ). После 3 ч выдерживания растворов при температуре 20 °С целлюлозу пересажали метиловым спиртом, нейтрализовали спиртовым раствором щелочи и наконец тщательно промыли водой и высушили. При определении степени полимеризации выделенных препаратов оказалось, что в первом случае она в 1,64 раза ниже, чем во втором. Как объяснить этот результат?

**Ответ.** Целлюлоза подвергается более интенсивному гидролизу в серной кислоте, нежели в фосфорной.

Очевидно, что при гидролизе уменьшается молекулярная масса целлюлозы и возрастает ее восстановительная способность в результате увеличения количества гликозидных гидроксиллов (скрытых альдегидных групп). Гидроцеллюлоза (в отличие от исходной целлюлозы) способна растворяться в щелочах.

### Окисление

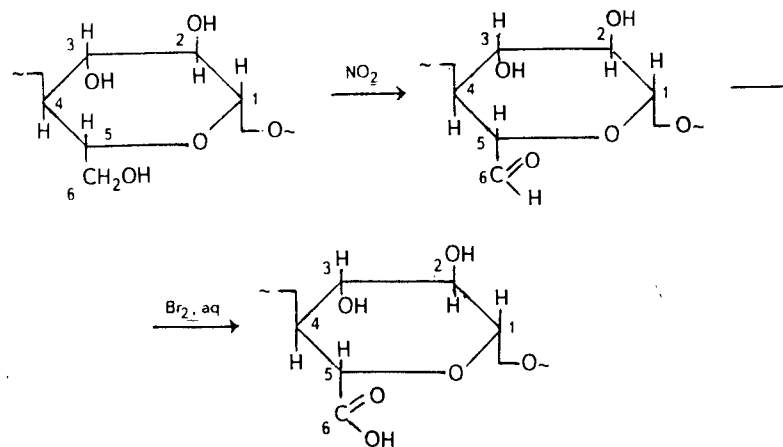
Разрушение гликозидных связей интенсивно происходит также под влиянием окислителей, особенно в присутствии щелочей (окислительная деструкция). Вероятная схема процесса следующая:



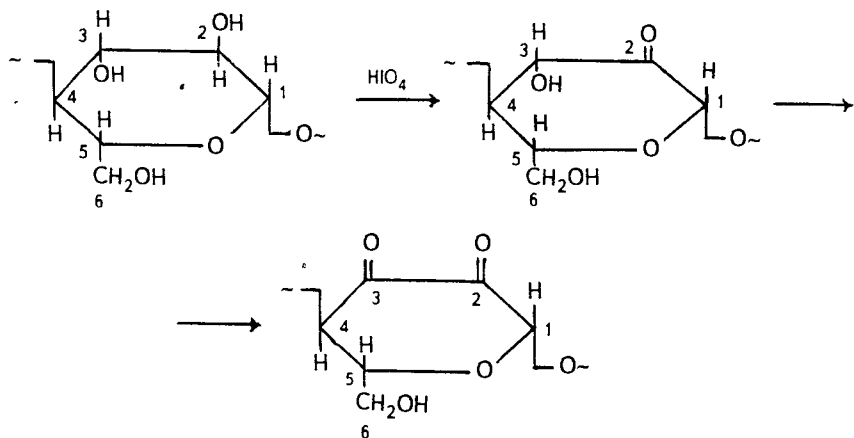
Кислород, воздействуя на гликозидную связь, образует пероксидные или другие надоксидные соединения. Эти соединения неустойчивы и легко распадаются с разрывом полимерной цепочки. Процесс окисления целлюлозы в щелочной среде является цепной свободнорадикальной реакцией.

Однако окисление целлюлозы приводит не только к деструкции, но и к окислительным превращениям ОН-групп звеньев макромолекулы. Теоретически возможно протекание процесса окисления по следующим направлениям:

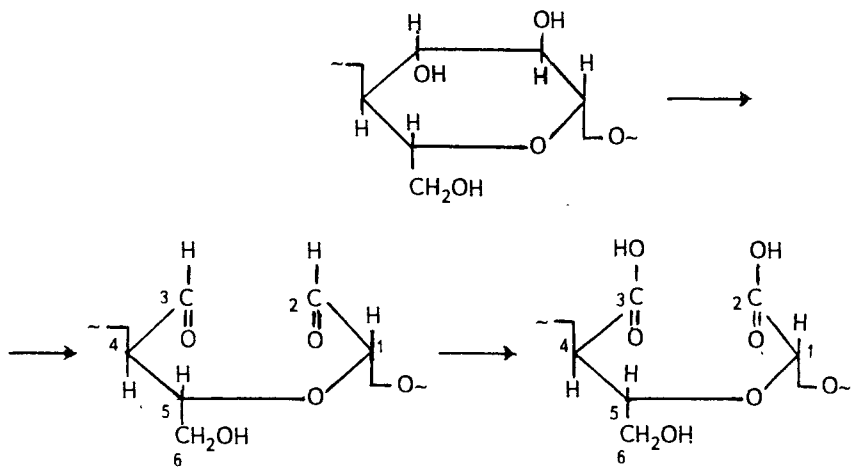
1) окисление первичного гидроксила у шестого С-атома с образованием сначала моноальдегидцеллюлозы, а при последующем окислении ее – монокарбоксилцеллюлозы:



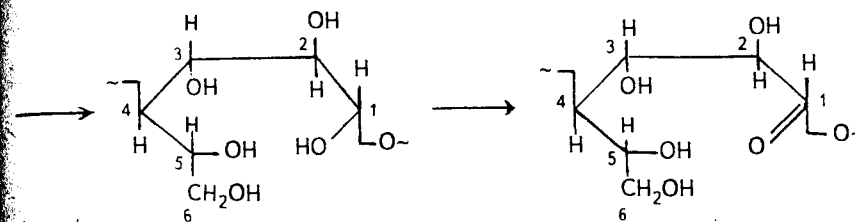
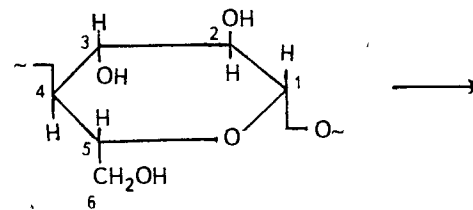
2) окисление вторичных гидроксильных групп у 2-го и 3-го С-атомов без разрыва пиранового кольца с образованием одной или двух карбонильных групп:



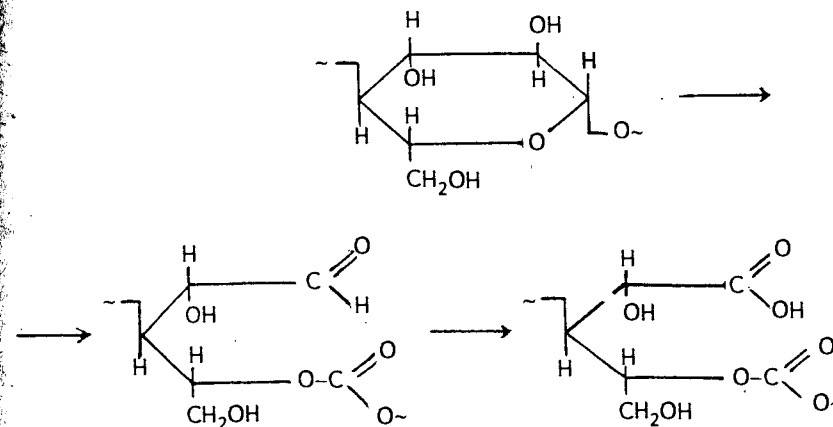
3) окисление вторичных гидроксильных групп у 2-го и 3-го С-атомов с разрывом пиранового кольца и образованием диальдегидцеллюлозы. Возможно также и более глубокое окисление – до дикарбоксилцеллюлозы:



4) разрыв пиранового кольца по кислородному мостику и окисление по 1-му С-атому:



5) разрыв пиранового кольца между 1-м и 2-м С-атомами с образованием сложноэфирной группы у 1-го С-атома:



Естественно, что продуктами исчерпывающего окисления целлюлозы являются  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

В настоящее время разработаны основные экспериментальные принципы, позволяющие направить реакцию окисления преимущественно по одному из описанных путей. Однако в большинстве случаев процессы окисления протекают одновременно, но с различной скоростью. Продукты окисления целлю-

лозы носят название оксицеллюлоз. Если теоретическое содержание кислорода в целлюлозе равно  $(80/162)100 = 49,38\%$ , то в продуктах окисления его становится больше в результате появления карбонильных и карбоксильных групп. В отличие от исходной целлюлозы оксицеллюлозы растворимы в щелочах.

При проведении процесса окисления в нейтральной или кислой среде образуются оксицеллюлозы с большим количеством карбонильных групп. При окислении целлюлозы в щелочной среде образуются оксицеллюлозы, содержащие большое количество карбоксильных групп. Целлюлоза очень чувствительна к действию окислителей. Практически все препараты целлюлозы содержат в небольшом количестве карбонильные и карбоксильные группы. Примером могут служить данные, приведенные в табл. 6.2.

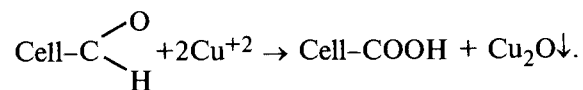
Наличие в макромолекуле целлюлозы карбонильных и карбоксильных групп существенно влияет на протекание реакций этерификации и качество получаемых из целлюлозы и ее эфиров гидратцеллюлозных и эфироцеллюлозных волокон и пленок (вискозных, ацетатных, карбоксиметилцеллюлозных и др.).

Для оценки содержания в различных целлюлозных препаратах карбонильных групп (альдегидных, кетонных) существует ряд методов. Первая группа методов определения карбонильных групп основана на использовании их восстановительной способности (так называемые "медные" и "ионные" числа), вторая группа – на получении оксимов и фенилгидразонов. Первая группа способов позволяет оценить содержание преимущественно альдегидных групп, вторая – суммарное количество карбонил в целлюлозе. Очевидно, что по разности можно вычислить содержание в целлюлозном препарате кетонных групп.

Таблица 6.2. Данные анализа стандартных белых целлюлоз

Вид целлюлозы	Содержание карбонильных групп $\times 10^3$ , моль/г	Содержание карбоксильных групп $\times 10^3$ , моль/г	Степень полимеризации
Хлопковый линт (для ацетилирования)	$0,0050 \pm 0,0001$	$0,0050 \pm 0,0001$	$1720 \pm 14$
Сульфитная (для ацетилирования)	$0,0067 \pm 0,0002$	$0,0162 \pm 0,0001$	$1310 \pm 7$
Сульфитная (вискозная)	$0,0124 \pm 0,0001$	$0,0204 \pm 0,0004$	$940 \pm 7$
Сульфитная (целлофана)	$0,0198 \pm 0,0001$	$0,0294 \pm 0,0008$	$660 \pm 7$
Сульфатная (для вискозного корда)	$0,0072 \pm 0,0002$	$0,0148 \pm 0,0002$	$820 \pm 14$

Метод определения "медного числа" основан на взаимодействии оксида  $\text{Cu(II)}$  с альдегидными группами целлюлозы по уравнению



Медным числом называется число граммов меди  $g$ , восстанавливаемой альдегидными группами, содержащимися в 100 г целлюлозы, в виде  $\text{Cu}_2\text{O}$  из щелочных растворов гидроксида меди.

Медное число  $Z_{\text{Cu}}$  (г  $\text{Cu}/100$  г целлюлозы) рассчитывают по формуле

$$Z_{\text{Cu}} = g \cdot 100/G, \quad (6.3)$$

где  $g$  – количество восстановленной меди, г;  $G$  – навеска целлюлозы, г.

Имеется несколько вариантов этого способа. Наиболее широко применяются весовой (Швальбе) или объемный (Хеглунда – Бертрана) способы, согласно которым окисление альдегидных групп проводится феллинговой жидкостью (феллингова жидкость представляет собой щелочной раствор сегнетовой соли – виннокислой смешанной соли  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$  и сульфата меди).

Ниже приведены значения медного числа (по Швальбе), характеризующие восстановительную способность различных образцов целлюлозы:

Пенька слабоотбеленная .....	0,03
Пенька, сильно отбеленная гипохлоритом Na .....	1,9
Рама слабоотбеленный .....	0,2
Линт небеленый .....	0,4
Хлопок небеленый .....	0,3
Хлопок слабоотбеленный .....	0,6
Хлопок сильноотбеленный .....	1,3
Древесная целлюлоза небеленая .....	2,4
Древесная целлюлоза беленая .....	3,5
Вискозная текстильная нить .....	1,8–3,5
Медно-аммиачное волокно .....	1,2
Омыленная ацетатная нить .....	3,5

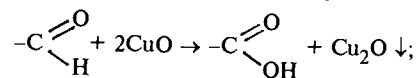
**Задача.** При обработке 2,7453 г абсолютно сухой целлюлозы сульфитной варки феллинговой жидкостью по Швальбе было обнаружено электролитической меди 0,0412 г. Рассчитать медное число этого образца целлюлозы.

**Решение.** Медное число целлюлозы составит

$$Z_{\text{Cu}} = 0,0412 \cdot 100/2,7453 = 1,5.$$

**Задача.** Рассчитать медное число и количество альдегидных групп слабоотбеленного хлопкового линта, если при обработке навески образца 3,2448 г феллинговой жидкостью после электролиза фильтрата выделилось 0,0184 г меди. Влажность целлюлозы 8%.

Решение. Схема реакции следующая:



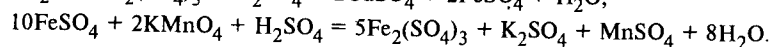
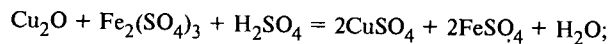
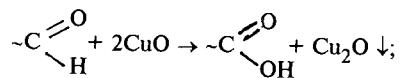
$$Z_{\text{Cu}} = 0,0184 \cdot 100 / (3,2448 \cdot 0,92) = 0,61.$$

Здесь  $(3,2448 \cdot 0,92)$  – масса абсолютно сухой целлюлозы. Одна альдегидная группа восстанавливает два атома меди. Количество альдегидных групп на 100 г целлюлозы

$$X_a = 0,61 / 126 = 0,005 \text{ моль/100 г, или } 5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/г.}$$

**Задача.** При определении медного числа по методу Хеглунда – Бертрана навеска целлюлозы 1,0642 г была обработана феллинговой жидкостью. Образовавшийся оксид Cu(I) был растворен в растворе сульфата Fe(III), и выделившийся сульфат железа Fe(II) оттитрован 0,1 н. раствором KMnO<sub>4</sub>. Определить содержание альдегидных групп и медное число этой целлюлозы, если на титрование пробы пошло 0,48 см<sup>3</sup> 0,1 н. раствора перманганата калия с  $f = 1,0022$ , а на "глухой" опыт – 0,22 см<sup>3</sup>. Влажность целлюлозы 5%.

**Решение.** При определении медного числа по этому методу проводят следующие реакции:



Следовательно,

$$Z_{\text{Cu}} = [(V - V_0)f \cdot 0,063 \cdot 100] / (1 - W),$$

где  $V$  и  $V_0$  – объем (см<sup>3</sup>) 0,1 н. раствора KMnO<sub>4</sub>, пошедший на титрование пробы и "глухой" опыт соответственно; 0,0063 – количество меди (г), соответствующее 1 см<sup>3</sup> 0,1 н. раствора KMnO<sub>4</sub>;  $W$  – влажность целлюлозы;  $f$  – поправочный коэффициент к титру раствора.

Тогда

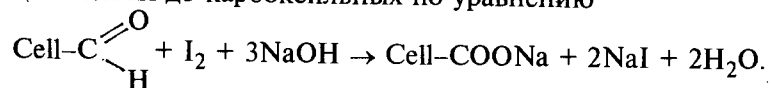
$$Z_{\text{Cu}} = (0,48 - 0,02)1,0022 \cdot 0,0063 \cdot 100 / (1,0642 \cdot 0,95) = 0,287.$$

Содержание альдегидных групп

$$X_a = 0,287 / 126 = 0,00227 \text{ моль/100 г, или } 2,27 \cdot 10^{-5} \text{ моль/г.}$$

Определение медного числа проводится в щелочной среде, вследствие чего окислительное разрушение целлюлозного препарата продолжается еще в течение самого анализа, ибо Cu<sup>+2</sup> является катализатором данного процесса. Это может приводить к получению завышенных значений  $Z_{\text{Cu}}$ .

Метод определения "иодного числа" основан на способности иода в щелочной среде окислять альдегидные группы в молекуле целлюлозы до карбоксильных по уравнению



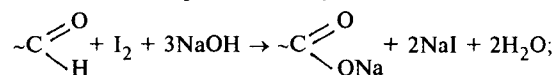
Иодным числом  $Z_I$  называется число (см<sup>3</sup>) 0,1 н. раствора иода, расходуемого на окисление альдегидных групп в 1 г целлюлозы:

$$Z_I = Vf/G, \quad (6.4)$$

где  $Vf$  – объем точно 0,1 н. раствора I<sub>2</sub>;  $G$  – навеска целлюлозы (абсолютно сухая).

**Задача.** Определить иодное число и количество альдегидных групп в сульфитной целлюлозе, если на титрование навески 3,4250 г целлюлозы с влажностью 10% израсходовано 1,25 см<sup>3</sup> 0,1 н. раствора иода с  $f = 0,9840$ .

**Решение.** Схема реакции следующая:



$$Z_I = 1,25 \cdot 0,9840 / (3,4250 \cdot 0,9) = 0,40.$$

Из уравнения реакции видно, что на один моль альдегидной группы расходуется один моль иода (два эквивалента его), а в нашем случае на 1 г целлюлозы израсходовано

$$X_a = 0,36 \cdot 10^{-10} / 2 = 0,18 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г I}_2, \text{ или } 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль/г.}$$

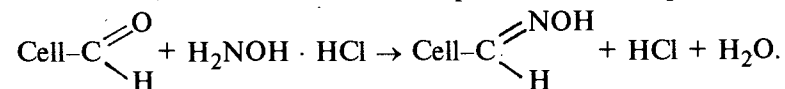
Очевидно, что  $Z_{\text{Cu}}$  и  $Z_I$  возрастают как по мере углубления гидролитического распада целлюлозы, так и при ее окислении.

С целью характеристики доступности функциональных групп целлюлозы для действия гидролизующих агентов часто определяют так называемое "гидролизное число"  $Z_H$ , представляющее собой разность медных чисел целлюлозного препарата до и после кипячения в 5%-м растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в течение 2 ч.

**Задача.** Хлопковая и древесная целлюлозы были подвергнуты частичному кислотному гидролизу. Какая из целлюлоз более доступна для действия гидролизующих агентов, если медное число первой до кипячения в 5%-м растворе серной кислоты было равно 0,3, а после кипячения – 2,4; второй – 0,6 и 3,7 соответственно.

**Решение.** Для первого препарата  $Z_H = 2,4 - 0,3 = 2,1$ , а для второго  $Z_H = 3,7 - 0,6 = 3,1$ . Очевидно, что второй препарат целлюлозы является более доступным для действия гидролизующего агента.

Определение суммарного содержания карбонильных групп в окисленной целлюлозе основано на реакции оксимирования:



Суммарное содержание карбонильных групп в окисленной целлюлозе этим методом определяют либо по содержанию азота в оксимированной целлюлозе, либо по количеству выделившейся HCl.

**Задача.** Определить суммарное содержание карбонильных групп в окисленной целлюлозе, если при анализе оксима окисленной целлюлозы обнаружено 0,64% связанного азота.

**Решение.** При взаимодействии одной карбонильной группы с гидроксил-амином образуется одна оксимная группа, содержащая один атом азота. Следовательно, содержание карбонильных групп в этом препарате составляет

$$X = 0,64 / (14 \cdot 100) = 0,45 \cdot 10^{-3} \text{ моль/г.}$$

Карбоксильные группы определяются либо непосредственным титрованием щелочью, либо при помощи обменных реакций с солями слабых кислот. Содержание карбоксильных групп в частично окисленной целлюлозе характеризуется часто так называемым "кислотным числом"  $Z_a$ . Кислотное число выражается количеством мг КОН, которое необходимо для нейтрализации карбоксильных групп в 1 г целлюлозного препарата. Однако вследствие возможности более глубокого окисления целлюлозы в процессе проведения самого анализа метод титрования недостаточно точен.

**Задача.** Для определения кислотного числа проводили прямое титрование препаратов целлюлозы 0,1 н. раствором КОН с  $f = 0,9945$ . На навеску 5,4436 г пошло 3,4 см<sup>3</sup> 0,1 н. раствора КОН. Каково кислотное число целлюлозы?

**Решение.**

$$Z_a = V \cdot 0,0056 \cdot 1000/g,$$

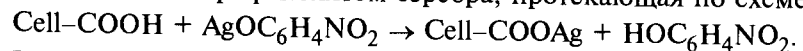
где  $V$  – число (см<sup>3</sup>) 0,1 н. раствора КОН, пошедшее на титрование пробы;  $f$  – поправочный коэффициент 0,1 н. раствора КОН; 0,0056 – число г КОН в 1 см<sup>3</sup> точно 0,1 н. раствора; 1000 – перевод г в мг;  $g$  – навеска целлюлозы, г;

$$Z_a = 3,4 \cdot 0,9945 \cdot 0,0056 \cdot 1000 / 5,4436 = 3,47.$$

Содержание карбоксильных групп

$$X = 3,47 / (56 \cdot 1000) = 6,2 \cdot 10^{-5} \text{ моль/г.}$$

При небольшом содержании НООС-групп в целлюлозном препарате (не более 0,5%) используется реакция обменного осаждения с *o*-нитрофенолятом серебра, протекающая по схеме



**Задача.** Навеску целлюлозы, равную 4,2443 г, с влажностью 8% обработали 100 см<sup>3</sup> раствора *o*-нитрофенолята серебра при температуре 20 °С в течение суток. После центрифугирования 25 см<sup>3</sup> фугата оттитровали раствором KCNS с индикатором Fe<sup>3+</sup>. На титрование 25 см<sup>3</sup> пошло 10,35 см<sup>3</sup> 0,01 н. раствора KCNS с  $f = 1,0124$ . На титрование холостой пробы – 12,95 см<sup>3</sup>. Определить содержание карбоксильных групп и кислотное число  $Z_a$ .

**Решение.** Содержание карбоксильных групп определяется по формуле

$$X_{\text{COOH}} = \frac{(V_0 - V)f \cdot 0,01 \cdot 100}{(1 - W)g \cdot 1000 \cdot 25},$$

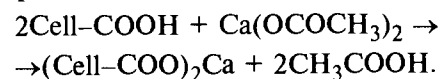
где  $V_0$  и  $V$  – количество (см<sup>3</sup>) 0,01 н. раствора KCNS, пошедшее на титрование холостой и исследуемой проб соответственно;  $W$  – влажность целлюлозы в долях;  $f$  – поправочный коэффициент 0,01 н. раствора KCNS;  $g$  – навеска, г; 100/25 – разбавление; 0,01 – нормальность раствора KCNS.

Следовательно,

$$X_{\text{COOH}} = \frac{(12,95 - 10,35)1,0124 \cdot 0,01 \cdot 100}{4,2443 \cdot 0,92 \cdot 25 \cdot 1000} = 2,7 \cdot 10^{-5} \text{ моль/г.}$$

$$\text{Кислотное число } Z_a = 0,027 \cdot 56 / 1000 = 1,512 \cdot 10^{-3}.$$

В продуктах окисления целлюлозы, содержащих более 1% карбоксильных групп, хорошие результаты дает реакция с растворами ацетата кальция:



**Задача.** Рассчитать содержание карбоксильных групп и кислотное число, если при обработке навески 2,5486 г абсолютно сухой целлюлозы раствором ацетата кальция на титрование выделившейся уксусной кислоты пошло 18,4 см<sup>3</sup> 0,01 н. раствора NaOH с  $f = 1,0044$ .

**Решение.**

$$X_{\text{COOH}} = 18,4 \cdot 1,0044 \cdot 0,01 / (2,5486 \cdot 1000) = 7,1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/г;}$$

$$Z_a = 0,07 \cdot 56 / 1000 = 3,92 \cdot 10^{-5}.$$

Таким образом, под влиянием гидролизующих и окисляющих агентов целлюлозная молекула претерпевает сложные деструкционные изменения. Кроме того, окислители обуславливают частичное превращение ОН-групп целлюлозы в карбонильные или карбоксильные.

#### 6.1.4. Производные целлюлозы

В элементарном звене целлюлозы – ангидро-β-D-глюкозе – содержатся три гидроксильные группы. Поэтому полнота завершения реакции характеризуется количеством замещенных ОН-групп. Одной из таких характеристик является "степень замещения". Под степенью замещения  $m$  понимают число замещенных гидроксильных групп в одном элементарном звене. Очевидно, что  $m$  может изменяться от 0 до 3.

Однако при некоторых реакциях происходит замещение одной гидроксильной группы в расчете на несколько элементарных звеньев. Поэтому для удобства пользования введено понятие "степени этерификации"  $\gamma$  (число замещенных ОН-групп, приходящееся на 100 ангидро-β-D-глюкозных остатков). Следовательно,  $\gamma$  имеет значения от 0 до 300.

На рис. 6.3 приведены результаты определения числа возможных изомеров (в расчете на 100 звеньев) производных целлюлозы в зависимости от степени замещения  $m$ . При неполном замещении становится возможным появление очень большого числа изомеров:

Степень замещения.....	1,5	2,0	2,5
Число изомеров.....	10 <sup>102</sup>	10 <sup>91</sup>	10 <sup>64</sup>

Очевидно, что в реальности столь огромного числа изомеров существовать не может. Скорее всего, реакции замещения по ОН-группам протекают по некоторым избирательным направ-



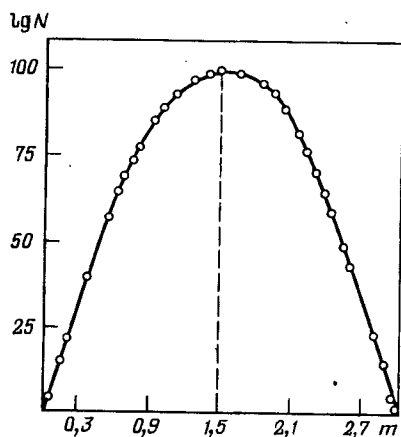


Рис. 6.3. Зависимость числа  $N$  возможных химических изомеров (в расчете на 100 элементарных звеньев) производных целлюлозы от степени замещения  $m$

лениям, приводящим к образованию ограниченного количества изомеров. Тем не менее с уменьшением степени замещения возрастает вероятность химической неоднородности полимера как вдоль молекулярной цепи, так и между различными макромолекулами.

В этой связи существенное значение имеет оценка "реакционной способности" препаратов целлюлозы. Реакционная способность характеризует:

динамику реакций по ОН-группам, обусловленную плотностью упаковки структурных элементов в целлюлозных препаратах: большинство этих реакций протекает в гетерогенных условиях. Аморфизация целлюлозы, а также увеличение  $S_{уд}$  благоприятствуют росту скорости химических превращений полимерного субстрата;

возможность получения хорошо растворимых производных целлюлозы при проведении синтеза в стандартных условиях. Этому также способствуют как уменьшение кристалличности, так и увеличение  $S_{уд}$  препаратов целлюлозы.

Неоднозначность этой характеристики целлюлозных препаратов обуславливает необходимость строго определенного ее использования.

#### Взаимодействие целлюлозы со щелочами

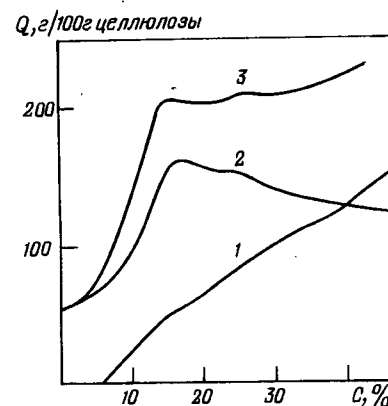
При взаимодействии целлюлозы со щелочами происходят следующие физико-химические процессы:

- 1) набухание и частичное растворение низкомолекулярных фракций целлюлозы;
- 2) образование по крайней мере аддитивного соединения целлюлозы со щелочью, сопровождающееся изменением плотности упаковки полимерных цепей;
- 3) частичная окислительная деструкция полимерных цепей, если реакция проводится в присутствии кислорода.

Соотношение скоростей и глубины завершенности этих процессов определяется химическим строением щелочи, ее кон-

Рис. 6.4. Зависимость количества щелочи и воды, связанных целлюлозой ( $Q$ ), от концентрации щелочи в растворе  $C$ :

1 - щелочь, сорбированная целлюлозой; 2 - вода, поглощенная целлюлозой; 3 - общее количество щелочи и воды



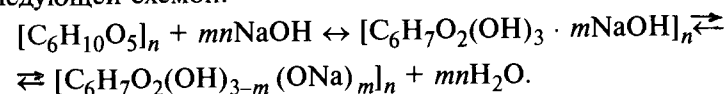
центрацией в воде, температурой, а также плотностью упаковки структурных элементов в препаратах целлюлозы.

Существенное теоретическое и практическое значение имеет реакция взаимодействия целлюлозы с растворами

NaOH (мерсеризация), приводящая к образованию так называемой алкалицеллюлозы, или щелочной целлюлозы. Эта реакция экзотермична. Поглощение NaOH целлюлозой сопровождается одновременной сорбцией воды, как видно из рис. 6.4.

При обработке целлюлозы при 20 °С 18 - 20%-м раствором NaOH получается продукт состава  $[C_6H_{10}O_5 \cdot NaOH]_n$ , что соответствует  $\gamma = 100$ . Взаимодействие целлюлозы с концентрированными водными растворами щелочей приводит преимущественно к образованию молекулярного соединения со щелочью. Возможно также и образование некоторого количества алкоголятов целлюлозы.

Процесс получения алкалицеллюлозы может быть описан следующей схемой:



Образование алкалицеллюлозы происходит при действии щелочи любой концентрации. Однако при обработке целлюлозы разбавленной щелочью реакция смещается влево. Понижение концентрации щелочи при заданной температуре мерсеризации приводит вначале к увеличению степени набухания целлюлозы, а затем к снижению ее. Понижение температуры, замедляя процесс образования алкалицеллюлозы, обуславливает вместе с тем увеличение степени набухания.

Аналогичная зависимость наблюдается при использовании других щелочей. По способности образовывать алкалицеллюлозу щелочи могут быть расположены в следующий ряд:



Изменение любого из параметров – температуры, концентрации щелочи, типа целлюлозного препарата и т. д. – приводит к изменению состава алкалицеллюлозы.

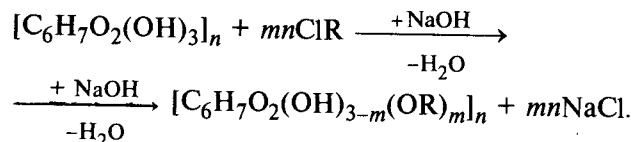
При мерсеризации наиболее низкомолекулярные фракции целлюлозы переходят в раствор, что используется при производстве вискозных волокон и пленок.

**Вопрос.** Для мерсеризации хлопковой целлюлозы был применен 20% (мас.) раствор NaOH при 15 °С. Реакция продолжалась 3 ч. Какие условия обработки целлюлозного препарата необходимо изменить, чтобы сократить продолжительность процесса?

**Ответ.** Продолжительность процесса мерсеризации целлюлозы может быть сокращена повышением концентрации щелочи.

### Простые эфиры целлюлозы

Простые эфиры целлюлозы получают действием на целлюлозу галоидалкилов, галоидариллов, алкил- и арилсульфатов, а также алкиленоксидов в щелочной среде. Реакция образования простых эфиров целлюлозы необратима и протекает по следующей схеме:



При этерификации целлюлозы в присутствии щелочи протекает побочная реакция взаимодействия щелочи и алкилирующего агента:



Здесь R – этерифицирующий радикал хлоралкила (арила).

В зависимости от условий проведения реакции может быть этерифицировано различное количество OH-групп целлюлозы. В растворе реакция этерификации целлюлозы протекает с большей скоростью, чем в гетерогенной среде. При гетерогенном процессе замещение OH-групп целлюлозы происходит постепенно. Первыми этерифицируются поверхностные и наиболее рыхлые участки целлюлозного субстрата. При этом образуется смесь частично замещенной и непрореагировавшей целлюлозы. При большей продолжительности реакции происходит уменьшение химической неоднородности полученных продуктов в результате замещения OH-групп вдоль цепи и между цепями. Основными факторами, определяющими степень этерификации простых эфиров, являются:

1) плотность упаковки макромолекул в целлюлозном препарате;

2) число молей этерифицирующего агента, приходящееся на элементарное звено ( $C_6H_{10}O_5$ );

3) относительная скорость протекания основной и побочной реакций и расход на них этерифицирующего агента.

Свойства образующихся простых эфиров целлюлозы определяются следующими факторами:

1) химической природой заместителя;

2) средней степени замещения;

3) при неполном замещении – распределением заместителей между OH-группами в элементарном звене, между звеньями вдоль макромолекулы, а также между различными макромолекулами, обуславливая химическую неоднородность продукта;

4) средней степенью полимеризации;

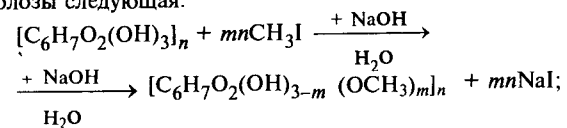
5) степенью полидисперсности.

Наиболее широко применяется реакция получения простых эфиров целлюлозы путем взаимодействия алкалицеллюлозы с этерифицирующим агентом в гетерогенных условиях. Эта реакция протекает тем полнее, чем больше соотношение NaOH : ( $C_6H_{10}O_5$ ) в алкалицеллюлозе и чем меньше в ней содержится воды.

Изменение некоторых физико-химических свойств алкильных и арильных эфиров целлюлозы при близких степенях этерификации и полимеризации характеризуется данными, приведенными в табл. 6.3.

**Задача.** Рассчитать метоксильное число и степень замещения метилцеллюлозы, если  $\gamma = 160$ .

**Решение.** Схема реакции этерификации целлюлозы при синтезе метилцеллюлозы следующая:



$$m = \gamma/100 = 160/100 = 1,6$$

Таблица 6.3. Физико-химические характеристики некоторых простых эфиров целлюлозы ( $m = 2,5$ ;  $\bar{P}_n = 400-500$ )

Препарат	$T_{разм}$ , °С	Гигроскопичность при 20°С и $\psi = 70\%$	Диэлектрическая проницаемость при 50 Гц
Метилцеллюлоза	320 – 340	8,0 – 9,0	3,6
Этилцеллюлоза	190 – 200	2,0 – 3,0	3,3
Пропилцеллюлоза	140 – 150	0,8 – 1,1	3,0
Бутилцеллюлоза	160 – 170	0,3 – 0,5	2,7
Гексилцеллюлоза	55 – 65	0,2 – 0,3	2,3
Бензилцеллюлоза	125 – 135	0,5 – 0,6	3,1

Определяем молекулярную массу элементарного звена метилцеллюлозы. При получении метилового эфира целлюлозы со степенью замещения  $m$  молекулярная масса элементарного звена увеличится на  $31m$  и уменьшится на  $17m$ , т. е. будет составлять

$$M = M_0 + 31m - 17m = 162 + 14m,$$

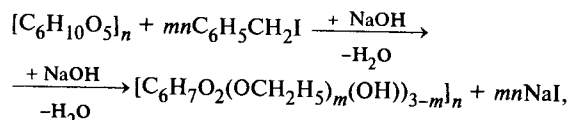
где  $M_0$  - молекулярная масса элементарного звена целлюлозы.

Вычисляем метоксильное число  $Z_{\text{OCH}_3}$  (%):

$$Z_{\text{OCH}_3} = \frac{31m \cdot 100}{162 + 14m} = \frac{3100 \cdot 1,6}{162 + 14 \cdot 1,6} = 26,9\%.$$

**Задача.** Определить степень замещения  $m$  бензилцеллюлозы, если она содержит 52% бензоксильных групп.

*Решение.*



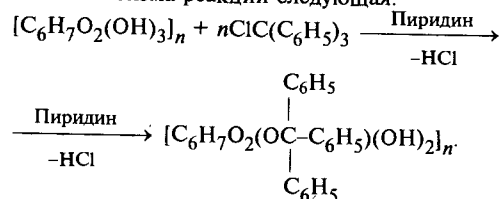
$$M = 162 - 17m + 107m = 162 + 90m,$$

$$Z_{\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5} = 107m \cdot 100 / (162 + 90m);$$

$$m = 1,4, \gamma = 140.$$

**Задача.** Рассчитать теоретический расход трифенилхлорметана при получении монотрилового эфира целлюлозы (в процентах к целлюлозе).

*Решение.* Схема реакции следующая:



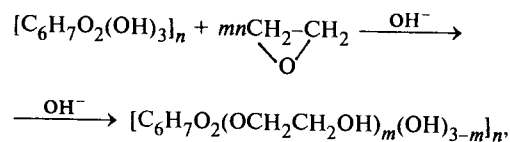
Эта реакция протекает преимущественно по OH-группе у шестого C-атома. При получении однозамещенного трилового эфира целлюлозы на 1 моль целлюлозы расходуется 1 моль трифенилхлорметана (молекулярная масса 278,5). Следовательно, теоретический расход его составит

$$X = 278,5 \cdot 100 / 162 = 171,9\%.$$

Этерифицирующим агентом могут служить также алкиленоксиды (этиленоксид, пропиленоксид), в результате чего образуются соответствующие окси- и алкоксипроизводные целлюлозы.

**Задача.** Рассчитать содержание оксиэтоксильных групп в оксиэтилцеллюлозе, если  $\gamma = 75$ .

*Решение.*



$$m = \gamma / 100 = 75 / 100 = 0,75,$$

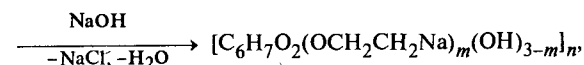
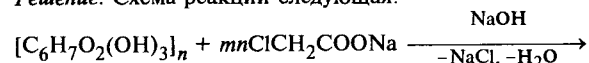
$$M = 162 - 17m + 61m = 162 + 44m;$$

$$Z_{\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}} = \frac{61m \cdot 100}{162 + 44m} = \frac{6100 \cdot 0,75}{162 + 44 \cdot 0,75} = 23,70\%.$$

Существенный интерес представляют также карбоксиалкильные эфиры целлюлозы, получаемые при взаимодействии алкилцеллюлозы с галогенсодержащими кислотами.

**Задача.** Рассчитать  $\gamma$  и степень замещения  $m$  карбоксиметилцеллюлозы, если при анализе ее натриевой соли обнаружено 17,06% натрия.

*Решение.* Схема реакции следующая:

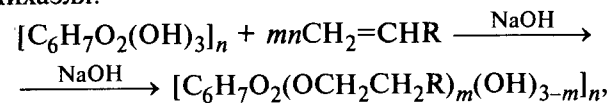


$$M_0 = 162 - 17m + 97m = 162 + 90m,$$

$$X_{\text{Na}} = 23m \cdot 100 / (162 + 90m) = 17,06\%;$$

$$m = 2,5, \gamma = 2,5 \cdot 100 = 250.$$

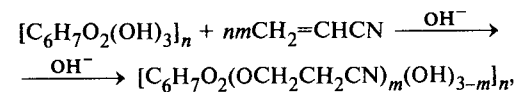
При взаимодействии OH-групп целлюлозы с замещенными виниловыми соединениями в щелочной среде также образуются простые эфиры целлюлозы. Процесс описывается как реакция Михаэля:



где R - галоген, нитрил, карбоксил, алкил или арил.

**Задача.** Рассчитать степень замещения в цианэтилированном хлопке, если при анализе препарата обнаружено 8,6% связанного азота.

*Решение.* Схема реакции следующая:



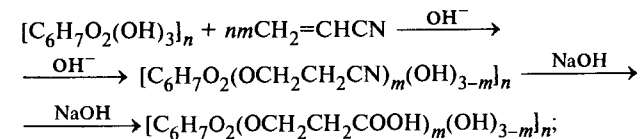
$$M_0 = 162 - 17m + 70m = 162 + 53m,$$

$$X_{\text{N}} = 14m \cdot 100 / (162 + 53m) = 8,6\%;$$

$$m = 1,47, \gamma = 1,47 \cdot 100 = 147.$$

**Задача.** По количеству взятой целлюлозы рассчитать теоретический выход (без учета потерь) карбоксиэтилцеллюлозы, если она содержит 35,3% карбоксиэтоксильных групп.

*Решение.* Схема реакции следующая:



$$M = 162 - 17m + 89m = 162 + 72m;$$

$$X_{\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}} = 89m \cdot 100 / (162 + 72m) = 35,3\%; m = 0,89; \gamma = 89.$$

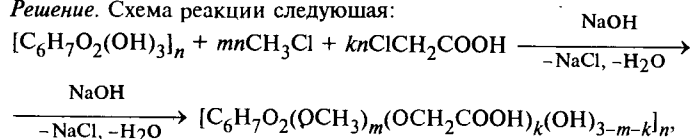
Теоретический выход целевого продукта по отношению к целлюлозе составляет

$$(162 + 72 \cdot 0,89)100/162 = 139\%.$$

При совместном и последовательном воздействии на целлюлозу различных этерифицирующих агентов можно получать смешанные простые эфиры, обладающие широким разнообразием свойств в зависимости от природы заместителей.

**Задача.** Рассчитать степень замещения в смешанном эфире метилкарбоксиметилцеллюлозы с содержанием метоксильных групп 17,22% и карбоксиметоксильных групп 32,22%.

**Решение.** Схема реакции следующая:



где  $k$  и  $m$  – степени замещения по карбоксиметоксильным и метоксильным группам соответственно.

Рассчитаем молекулярную массу элементарного звена метилкарбоксиметилцеллюлозы:

$$M_0 = 162 - 17m + 31m - 17k + 75k = 162 + 14m + 58k;$$

$$X_{\text{OCH}_3} = 31m \cdot 100 / (162 + 14m + 58k);$$

$$X_{\text{OCH}_2\text{COOH}} = 75k \cdot 100 / (162 + 14m + 58k).$$

Решением системы двух уравнений находим значения  $m$  и  $k$ :

$$m = 1,33; \gamma_{\text{OCH}_3} = m \cdot 100 = 133; k = 1,03; \gamma_{\text{OCH}_2\text{COOH}} = 103.$$

Правильность расчета может быть проверена определением содержания эфирных групп:

$$X_{\text{OCH}_3} = \frac{31 \cdot 1,33 \cdot 100}{162 + 14 \cdot 1,33 + 58 \cdot 1,03} = 17,17\%.$$

$$X_{\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}} = \frac{75 \cdot 1,03 \cdot 100}{162 + 14 \cdot 1,33 + 58 \cdot 1,03} = 32,18\%.$$

Сопоставляя эти результаты с исходными данными, убеждаемся, что расчет проведен правильно.

Распределение заместителей вдоль цепи при неполном замещении неравномерно, особенно при проведении реакции этерификации в гетерогенной среде. Так, в макромолекуле метилцеллюлозы с  $\gamma = 200$  содержится около 5% неэтерифицированных звеньев, 25% звеньев с одной замещенной OH-группой и 25% – с тремя замещенными OH-группами и лишь 45 звеньев из 100 имеют степень замещения 2. Различная

реакционная способность OH-групп у шестого, второго и третьего углеродных атомов ангидро-β-D-глюкозного звена увеличивает химическую неоднородность не полностью замещенных простых эфиров целлюлозы.

Группа OH при втором углеродном атоме отличается от OH-группы при третьем углеродном атоме тем, что она расположена вблизи первого углеродного атома, имеющего две связи с атомами кислорода – глюкозидным и пирановым. Рассматривая электронные плотности в ангидро-β-D-глюкозном звене, можно убедиться, что по "кислотности" OH-группы у различных углеродных атомов можно расположить в следующий ряд:  $C_6 < C_3 < C_2$ .

Все три OH-группы способны к слабой диссоциации. Сравнительная активность OH-групп при этерификации различными реагентами характеризуется данными, приведенными в табл. 6.4.

Проводя реакцию в условиях максимальной доступности всех OH-групп целлюлозы для действия этерифицирующих агентов, удается получить относительно равномерно замещенные производные целлюлозы.

Ниже приведены формулы для расчета содержания эфирных групп  $X$  (%), степени замещения  $m$ , а также содержания углерода  $X_C$  (%) в простых эфирах целлюлозы:

$$X = \frac{M_0 m}{162 + (M_0 - 17)m} 100; \quad (6.5)$$

$$m = \frac{162 X}{100 M_0 - (M_0 - 17) X}; \quad (6.6)$$

$$X_C = \frac{72 + 12xm}{162 + (M_0 - 17)m} \quad (6.7)$$

$$m = \frac{162 X_C - 7200}{1200x - (M_0 - 17) X_C}, \quad (6.8)$$

где  $M_0$  – молекулярная масса эфирной группы;  $x$  – число углеродных атомов в эфирной группе; 162 – молекулярная масса элементарного звена целлюлозы; 17 – молекулярная масса группы OH; 72 – атомная масса углеродных атомов в элементарном звене целлюлозы.

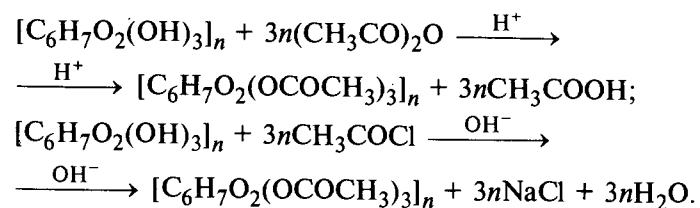
Состав различных простых эфиров целлюлозы приведен в Приложении 11.

Таблица 6.4. Сравнительная активность OH-групп при этерификации различными реагентами

Группа	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>6</sub>	Группа	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>6</sub>
CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> \  / O	3	1	10	CH <sub>3</sub> Cl	5	1	2
				C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	4,5	1	2
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3,5	1	2	ClCH <sub>2</sub> COOH	2	1	2,5

### Сложные эфиры целлюлозы

Сложные эфиры целлюлозы образуются при действии на целлюлозу минеральных и органических кислот, а также ангидридов и галоидангидридов этих кислот. Реакция этерификации может протекать в кислой или щелочной среде, в зависимости от этерифицирующего агента. Например, ацетат целлюлозы может быть получен взаимодействием с целлюлозой либо ангидрида уксусной кислоты в кислой среде, либо хлорангидрида уксусной кислоты в щелочной среде:



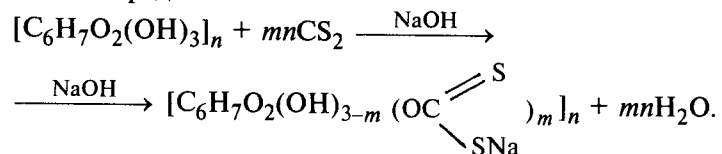
За редким исключением реакции получения сложных эфиров целлюлозы обратимы.

Процесс может протекать в растворе (гомогенная этерификация), начинаться в твердой фазе и завершаться в растворе (псевдогомогенная этерификация), протекать только в гетерогенных условиях (гетерогенная этерификация).

Свойства сложных эфиров целлюлозы в основном определяются теми же факторами, что и свойства простых эфиров.

### Ксантогенаты целлюлозы

Наибольшее значение в производстве химических волокон и пленок приобрели ксантогеновые эфиры целлюлозы, которые получают в результате действия сероуглерода на целлюлозу в щелочной среде:



Наиболее распространен метод обработки щелочной целлюлозы сероуглеродом в гетерогенных условиях. При уменьшении количества сероуглерода и щелочи (понижении ее содержания в щелочной целлюлозе) степень этерификации  $\gamma$  образующегося ксантогената целлюлозы снижается. В производстве вязкозных волокон обычно берут 35 – 40%  $CS_2$  от массы целлюлозы. При этом получают ксантогенат целлюлозы с  $\gamma \approx 50$ .

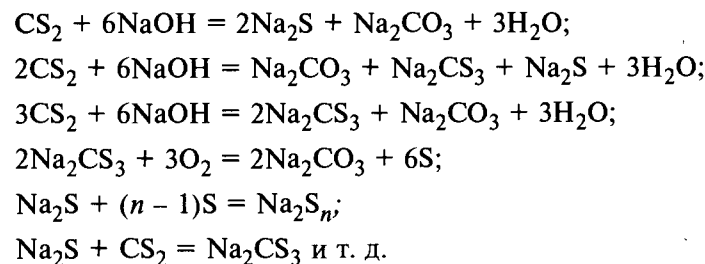
**Задача.** Рассчитать теоретически необходимое количество сероуглерода для получения ксантогената целлюлозы с  $\gamma = 50$ .

**Решение.** Для получения ксантогената целлюлозы с  $m = 1$  ( $\gamma = 100$ ) на 1 моль целлюлозы расходуется 1 моль сероуглерода, а для достижения  $m = 0,5$  ( $\gamma = 50$ ) на 1 моль целлюлозы будет израсходовано 0,5 моля  $CS_2$ ;

$$X_{CS_2} = 39 \cdot 100/162 = 24\%.$$

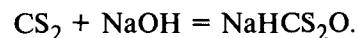
Скорость реакции ксантогенирования возрастает с повышением температуры, однако степень этерификации ксантогената целлюлозы в интервале 5 – 35 °С очень слабо зависит от температуры.

Основной реакции – синтезу ксантогената целлюлозы – сопутствует большое число побочных реакций между гидроксидом натрия и сероуглеродом, приводящих к образованию тиокарбонатов (в основном тритиокарбоната), сульфидов, полисульфидов натрия и соды:

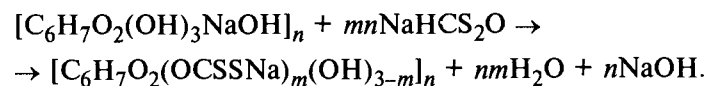


Температурный коэффициент скорости побочных реакций выше, чем основной реакции. В результате этого при увеличении температуры реакции ксантогенирования накапливается большее количество побочных продуктов. При обычных условиях проведения этого синтеза (20 °С, 40% сероуглерода от массы целлюлозы) около 30% сероуглерода расходуется на образование побочных продуктов, а 3 – 5% вообще не вступает в реакцию. Чем меньше в щелочной целлюлозе содержится воды и больше щелочи, тем меньше образуется тиокарбонатов. Весьма достоверный механизм реакции ксантогенирования щелочной целлюлозы приведен ниже.

1. Образование активных кислых дитиокарбонатов:



2. Образование сложного эфира целлюлозы:



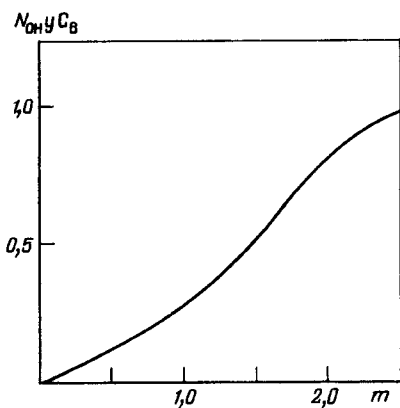
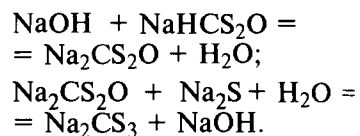


Рис. 6.5. Зависимость числа замещенных гидроксильных групп  $N_{OH}$  у шестого атома углерода ( $C_6$ ) от общей степени замещения  $m$  в ксантогенатах целлюлозы

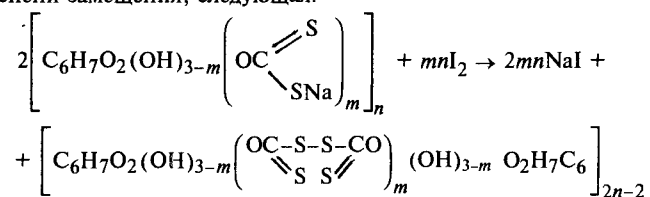
Кроме того, дитиокарбонат натрия может реагировать с образованием тритиокарбоната:



Как и другие эфиры целлюлозы, ксантогенаты целлюлозы химически неоднородны. Зависимость числа замещенных  $\text{OH}$ -групп у шестого углеродного атома от общей степени замещения в ксантогенатах целлюлозы иллюстрируется рис. 6.5.

**Задача.** Определить степень замещения  $m$  и  $\gamma$  в ксантогенате целлюлозы, если на навеску ксантогената 3,4236 г израсходовано 20,2 см<sup>3</sup> 0,1 н. раствора иода.

**Решение.** Схема реакции, протекающей при иодометрическом определении степени замещения, следующая:



Один экв. иода связывает 1 экв. (23 г) натрия.

Рассчитаем содержание натрия в навеске ксантогената целлюлозы:

$$X_{\text{Na}} = 20,2 \cdot 0,01 \cdot 23/1000 = 4,65 \cdot 10^{-2} \text{ г.}$$

Молекулярная масса элементарного звена ксантогената целлюлозы

$$M_0 = 162 - 17m + 115m = 162 + 98m;$$

$$4,65 \cdot 10^{-2} = 23m \cdot 3,4258/(162 + 98m).$$

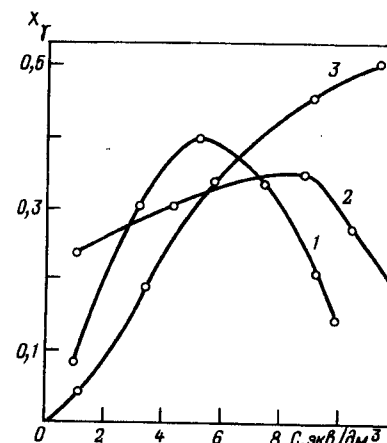
Отсюда  $m = 0,101$ ,  $\gamma = 10,1$ .

Следует иметь в виду, что при растворении ксантогената целлюлозы в растворе щелочи протекает его частичный гидролиз, в результате чего могут получиться заниженные значения степени этерификации.

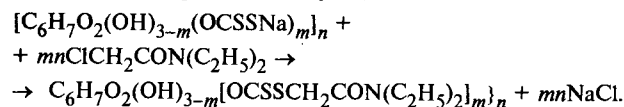
**Задача.** Определить степень этерификации ксантогената целлюлозы, если при действии диэтилхлорацетамида на ксантогенат целлюлозы выпавшее в осадок ацетамидное производное ксантогената целлюлозы содержало 4% азота.

Рис. 6.6. Изотерма омыления ксантогената целлюлозы при 25°C в течение 5 с в различных кислотах:

1 - хлороводородная кислота; 2 - серная кислота; 3 - фосфорная кислота;  $X_t$  - доля разложившегося ксантогената целлюлозы;  $C$  - концентрация кислоты



**Решение.** Схема реакции следующая:



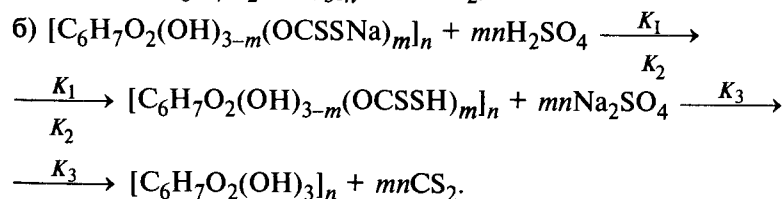
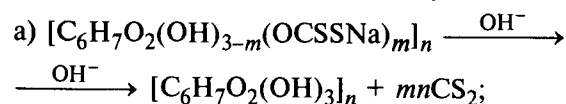
Рассчитываем молекулярную массу элементарного звена:

$$M_0 = 162 - 17m + 206m = 162 + 189m;$$

$$X_N = 14m \cdot 100/(162 + 189m) = 4.$$

Отсюда  $m = 1$ ,  $\gamma = 100$ .

Ксантогенаты целлюлозы легко гидролизуются в присутствии как щелочи, так и кислоты по следующим схемам:



Здесь  $K_i$  - константы скоростей соответствующих реакций.

Динамика разложения ксантогената целлюлозы существенно зависит от химической природы кислоты. На рис. 6.6 приведена зависимость степени разложения ксантогената целлюлозы  $X_t$  от концентрации различных кислот.

Значение  $X_\gamma = (\gamma_0 - \gamma_t)/\gamma_0$ , где  $\gamma_0$  и  $\gamma_t$  – степень этерификации ксантогената целлюлозы до начала реакции и через 5 с после начала обработки кислотой соответственно.

Функция  $X_\gamma = f(C)$  проходит через максимум, характерный для каждой кислоты, что свидетельствует о существенном влиянии на кинетику процесса рН среды. Количественно константа скорости разложения ксантогената целлюлозы в кислой среде описывается эмпирическим уравнением

$$\lg K_3 = - (1,56[\text{pH}] + 1,15). \quad (6.9)$$

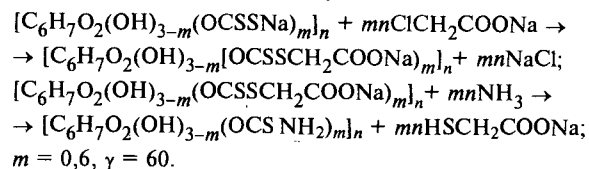
Кислотное разложение ксантогената целлюлозы с промежуточным образованием целлюлозоксантогеновой кислоты лежит в основе вискозного способа получения гидратцеллюлозных волокон. Соответствующие константы скоростей реакций при 20 °С ( $\text{с}^{-1}$ ) и рН 2,5 приведены ниже:

$$K_1 = 8,3 \cdot 10^{-2}; K_2 = 7,3 \cdot 10^{-3}; K_3 = 2,5 \cdot 10^{-2}.$$

Наличие в макромолекуле ксантогената целлюлозы атомов натрия, способных к реакциям обмена, дает возможность получать различные производные целлюлозоксантогеновой кислоты.

**Задача.** Определить необходимое количество аммиака для получения тиоуретана целлюлозы, если ксантогенат целлюлозы имел  $\gamma = 60$ .

**Решение.** Схемы реакций следующие:



Рассчитываем молекулярную массу элементарного звена ксантогената целлюлозы:

$$M_0 = 162 + 98m = 220,8.$$

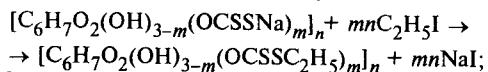
Принимая во внимание, что на одно элементарное звено ксантогената целлюлозы требуется 1 моль аммиака, рассчитываем необходимое количество аммиака:

$$X_{\text{NH}_3} = 17 \cdot 0,6 \cdot 100/220,8 = 4,62\%.$$

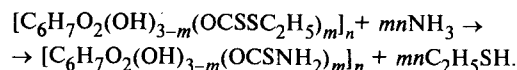
Следовательно, минимальное количество аммиака, необходимое для получения тиоуретана целлюлозы, должно составить 4,62% от массы ксантогената целлюлозы.

**Задача.** Определить степень замещения ксантогената целлюлозы, если в тиоуретане целлюлозы, полученном через галоидалкилирование и обработку аммиаком среднего эфира целлюлозоксантогеновой кислоты, обнаружено 2,35% азота.

**Решение.** Схема реакции следующая:



318



Рассчитываем молекулярную массу элементарного звена тиоамида целлюлозы:

$$M_0 = 162 - 17m + 76m = 162 + 59m;$$

$$X_{\text{N}} = 1400m/(162 + 59m) = 2,35.$$

Отсюда  $m = 0,3, \gamma = 30$ .

### Нитраты целлюлозы

Нитраты целлюлозы (азотнокислые эфиры целлюлозы) получают действием на целлюлозу концентрированной азотной кислоты как без добавок, так и с добавками, в качестве которых могут быть использованы:

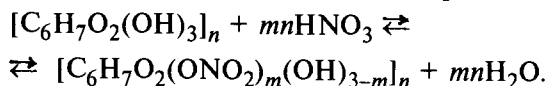
а) растворители образующегося нитрата целлюлозы (нитрометан и др.);

б) нерастворители образующегося нитрата целлюлозы;

в) водоотнимающие агенты –  $\text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_3\text{PO}_4, \text{P}_2\text{O}_5, (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  и т. д.;

г) пентоксид азота  $\text{N}_2\text{O}_5$ , а также хлорид нитрозила  $\text{NOCl}$ .

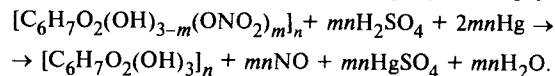
Реакция нитрации целлюлозы обратима и протекает по схеме



Состояние равновесия и степень этерификации нитрата целлюлозы определяется содержанием воды в системе.

**Задача.** Рассчитать степень замещения нитрата целлюлозы, если при анализе его по методу Лунге из 0,5843 г абсолютно сухого препарата выделилось 49,5 см<sup>3</sup> оксида азота при давлении 725 мм рт. ст. и температуре 25 °С.

**Решение.** Метод Лунге основан на выделении из нитрата целлюлозы оксида азота при действии серной кислоты в присутствии ртути по уравнению



Содержание азота можно вычислить по следующей формуле:

$$X_{\text{N}} = \frac{V \cdot p \cdot 0,0006257}{760(1 + \Delta t)g} 100,$$

где  $V$  – объем оксида азота, выделившегося из навески, см<sup>3</sup>;  $p$  – барометрическое давление, мм рт. ст.; 0,0006257 – содержание азота в 1 см<sup>3</sup> NO при нормальных условиях, г/см<sup>3</sup>;  $\Delta t$  – поправка на температуру ( $\Delta t = 25/273$ );  $g$  – навеска нитрата целлюлозы, г;

$$X_{\text{N}} = \frac{49,5 \cdot 725 \cdot 0,0006257}{760(1 + 25/273)0,5843} 100 = 5,04\%.$$

Рассчитаем молекулярную массу элементарного звена нитрата целлюлозы:

$$M_0 = 162 - 17m + 62m = 162 + 45m;$$

$$X_N = 14m \cdot 100 / (162 + 45m) = 5,04.$$

Отсюда  $m = 0,7$ ,  $\gamma = 70$ .

На кинетику реакции нитрации целлюлозы смесью азотной и серной кислот, а также на свойства образующихся эфиров влияют следующие факторы:

1) массовое соотношение серной и азотной кислот (обычно принимают  $H_2SO_4 : HNO_3 = 3 : 1$ ), определяющее в основном скорость нитрации: чем выше содержание в смеси серной кислоты, тем ниже скорость нитрации и степень полимеризации эфира; однако на степени этерификации это соотношение почти не сказывается;

2) содержание воды, определяющее степень этерификации нитрата целлюлозы;

3) соотношение объема нитрационной смеси и массы целлюлозы (модуль нитрации), от которого зависит также степень этерификации: чем больше модуль нитрации, тем меньше изменяется в реакционной смеси содержание воды, тем равномернее и глубже идет процесс;

4) температура нитрации, влияющая на скорость процесса.

Повышение температуры интенсифицирует также гидролитический распад макромолекул целлюлозы. Существует эмпирическое правило:

$$Tt = C^*, \quad (6.10)$$

где  $T$  – температура процесса, °C;  $t$  – продолжительность процесса, мин;  $C^*$  – константа.

Константа  $C^*$  имеет следующие значения для разных видов целлюлоз:

Хлопковая целлюлоза .....	500
Древесная сульфитная целлюлоза .....	400
Гидратцеллюлоза .....	200

**Задача.** Рассчитать необходимое время нитрации для древесной сульфитной целлюлозы при температуре 60 °C.

**Решение.** Для древесной сульфитной целлюлозы  $C^* = 400$ . Вычисляем продолжительность нитрации по формуле (6.10):

$$t = 400/60 = 6,6 \text{ мин.}$$

**Вопрос.** В результате нитрации целлюлозы смесью серной и азотной кислот образовался продукт, содержащий 12,7% связанного азота. Каким методом можно уменьшить содержание в эфире связанного азота до 10,6% без выделения всего продукта из реакционной среды?

**Ответ.** Для уменьшения степени этерификации нитрата целлюлозы необходимо добавить в нитрационную смесь воду.

Реакционная способность гидроксильных групп в реакции нитрации различна. При нитрации обогащенными водой смесями образуются эфиры целлюлозы, имеющие около половины нитратных групп, связанных с гидроксилом у шестого атома углерода. Скорость гидролиза нитратных групп у вторичных гидроксидов значительно превышает скорость гидролиза эфирной связи у первичного гидроксидов.

### Ацетаты целлюлозы

Уксуснокислые эфиры целлюлозы (ацетаты целлюлозы, ацетилцеллюлоза) получают действием на целлюлозу:

1) уксусного ангидрида в присутствии:

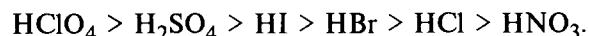
а) уксусной кислоты или алкиленхлоридов ( $CH_2Cl_2$ ,  $C_2H_4Cl_2$ ) в качестве растворителя – псевдогомогенное ацетилирование, приводящее к образованию соответственно уксуснокислых или метиленхлоридных "сиропов";

б) бензола, толуола и других ароматических углеводородов в качестве нерастворителя (разбавителя) – гетерогенное ацетилирование;

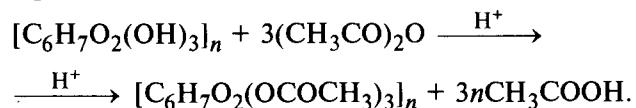
2) кетена ( $CH_2=C=O$ );

3) хлорангидрида уксусной кислоты ( $CH_3COCl$ ) – хлористого ацетила.

Ацетилирование уксусным ангидридом и кетоном протекает в присутствии кислых катализаторов (минеральные кислоты, кислые соли, сульфаниловая кислота). Каталитическое действие минеральных кислот уменьшается в следующем порядке:



Реакция взаимодействия целлюлозы и уксусного ангидрида необратима:



В результате этой реакции всегда образуется триацетат целлюлозы (первичный ацетат). Состав уксуснокислых эфиров целлюлозы оценивают либо по содержанию ацетильных групп ( $CH_3COO-$ ) в полимерном субстрате, либо по количеству прореагировавшей с OH-группами целлюлозы уксусной кислоты ("связанной уксусной кислоты" – СУК). Теоретическое содержание СУК в триацетате целлюлозы 62,5%. Если при анализе полученного продукта содержание СУК оказывает меньше теоретического, то из этого следует, что в продукте находится часть неэтерифицированных OH-групп целлюлозы.



Ацетилирование целлюлозы ацетилхлоридом протекает в присутствии акцептора HCl (пиридина, гидроксида и др.).

**Задача.** Рассчитать теоретическое содержание СУК в моно-, ди- и триацетате целлюлозы.

**Решение.** Общая формула ацетатов целлюлозы:



Рассчитаем молекулярную массу элементарного звена:

$$M_0 = 162 - 17m + 59m = 162 + 41m$$

Содержание СУК в ацетатах целлюлозы (%) можно рассчитать по формуле

$$X_{CH_3COOH} = 60m \cdot 100 / (162 + 41m);$$

при  $m = 1$  (в моноацетилцеллюлозе)

$$X_{CH_3COOH} = 60 \cdot 1 \cdot 100 / (162 + 41 \cdot 1) = 29,41\%;$$

при  $m = 2$  (в диацетилцеллюлозе)

$$X_{CH_3COOH} = 60 \cdot 2 \cdot 100 / (162 + 41 \cdot 2) = 48,78\%;$$

при  $m = 3$  (в триацетилцеллюлозе)

$$X_{CH_3COOH} = 60 \cdot 3 \cdot 100 / (162 + 41 \cdot 3) = 62,50\%.$$

Наибольшее промышленное распространение получили методы ацетилирования целлюлозы уксусным ангидридом в гомогенной и гетерогенной средах. Целлюлоза слегка набухает в ледяной уксусной кислоте. Для интенсификации процесса ацетилирования целлюлозу подвергают "активации" – обрабатывают жидкой или парообразной уксусной кислотой. При этом происходит переход аморфных областей целлюлозы из стеклообразного состояния в высокоэластическое, приводящий к увеличению подвижности структурных элементов целлюлозы.

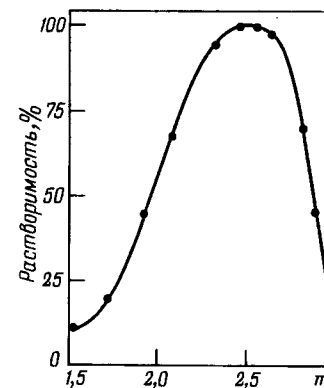
Влажная целлюлоза активируется быстрее, чем воздушно-сухая. Пересушенная целлюлоза активируется с трудом. Чем более рыхлой упаковкой структурных элементов характеризуются целлюлозные препараты, тем интенсивней и равномерней протекает процесс их последующего ацетилирования.

На кинетику ацетилирования целлюлозы влияют:

- плотность упаковки структурных элементов целлюлозы;
- температура реакции;
- состав ацетилирующей смеси.

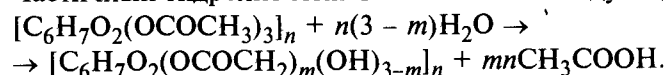
При использовании в качестве катализатора серной кислоты скорость ацетилирования в уксуснокислой среде удваивается при повышении температуры на 10 град в интервале от 30 до 50 °С. Обычно в ацетилирующую смесь вводят до 15% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (от массы целлюлозы). Увеличение содержания в реакционной смеси серной кислоты и повышение температуры усиливают гидролитическую деструкцию целлюлозы. Скорость реакции ацетилирования резко возрастает также в присутствии аминов.

Рис. 6.7. Зависимость растворимости ацетатов целлюлозы в ацетоне от степени замещения  $m$



Образующийся первичный ацетат целлюлозы (триацетат) растворим в ограниченном числе растворителей, главным образом – в галогеналкиленах, в диметилсульфоксиде. Для расширения круга применяемых растворителей проводят частичный гидролиз триацетата целлюлозы до  $\gamma = 250 \div 230$ . Изменение растворимости ацетилцеллюлозы в ацетоне в зависимости от степени замещения  $m$  иллюстрируется рис. 6.7.

Частичный гидролиз может быть описан следующей схемой:



Гидролиз первичного ацетата целлюлозы может быть проведен в щелочной или кислой среде, в гомогенных или гетерогенных условиях. Наибольшее применение получил гомогенный кислотный гидролиз в растворе уксусной кислоты в присутствии серной кислоты ("созревание сиропов"). Скорость гидролиза зависит от температуры, содержания в реакционной среде серной кислоты и воды. В процессе гидролиза понижается степень полимеризации ацетатов целлюлозы вследствие гидролитической деструкции. С увеличением содержания воды в системе снижается степень этерификации и ускоряется деструкция ацетатов целлюлозы. Повышение температуры и увеличение содержания серной кислоты ускоряют как гидролиз, так и деструкцию.

**Задача.** Определить  $\gamma$  и степень замещения  $m$  в ацетилцеллюлозе, если содержание связанной уксусной кислоты в препарате составляет 53,5%.

**Решение.** Вычислим молекулярную массу элементарного звена:

$$M_0 = 162 + 42m;$$

$$X_{CH_3COOH} = 60 \cdot 100 / (162 + 42m) = 53,5\%.$$

Отсюда  $m = 2,30$ ,  $\gamma = 230$ .

**Задача.** Определить содержание связанной уксусной кислоты и степень замещения ацетата целлюлозы, если при гидролизе 0,4892 г препарата 0,5 н. раствором NaOH на титрование рабочей пробы было израсходовано 12,43 см<sup>3</sup> 0,5 н. раствора HCl ( $f = 1,0080$ ), а на титрование контрольной пробы – 20,25 см<sup>3</sup>.

**Решение.** Рассчитываем содержание связанной уксусной кислоты:

$$X_{CH_3COOH} = (20,25 - 12,43) \cdot 1,008 \cdot 0,03024 \cdot 100 / 0,4892 = 48,73\%;$$

$$X_{CH_3COOH} = 60m \cdot 100 / (162 + 42m) = 48,73\%.$$

Отсюда  $m = 1,99$ ,  $\gamma = 199$ .

При ацетилировании целлюлозы в индифферентной среде в присутствии нерастворителей чаще всего в качестве катализатора применяют хлорную кислоту. Получаемый продукт сохраняет при этом волокнистую структуру. Для улучшения растворимости такого первичного ацетата целлюлозы проводят легкое омыление до содержания связанной уксусной кислоты в полимере 60 – 61%.

**Задача.** Рассчитать содержание гидроксильных групп в частично гидролизованном ацетате целлюлозы, если содержание в нем СУК составляет 60,6%.

**Решение.** Рассчитываем степень замещения по ацетильным и гидроксильным группам:

$$X_{\text{СН}_3\text{СООН}} = 60m \cdot 100 / (162 + 42m) = 60,6\%;$$

$$m_{\text{ОСОСН}_3} = 2,84; \gamma = 284; m_{\text{ОН}} = 0,16; \gamma = 16.$$

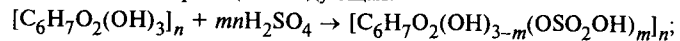
Распределение ацетильных групп в ангидро- $\beta$ -D-глюкозных звеньях вторичного ацетата целлюлозы сравнительно равномерное. Однако степень этерификации низкомолекулярных фракций ацетилцеллюлозы в большинстве случаев оказывается выше, чем высокомолекулярных фракций. Состав различных сложных эфиров целлюлозы приведен в Приложении 12.

#### Другие сложные эфиры целлюлозы

В технологической практике находят применение и некоторые другие сложные эфиры целлюлозы, например сульфаты, пропионаты, бутираты, а также различные смешанные эфиры. Определенный интерес представляют пропионаты и бутираты целлюлозы. С увеличением размера ацильного остатка понижается температура размягчения и гигроскопичность эфира целлюлозы.

**Задача.** Рассчитать содержание серы в однозамещенном сернокислом эфире целлюлозы.

**Решение.** Схема реакции следующая:



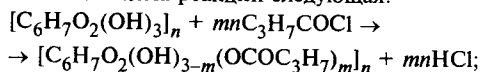
$$M_0 = 162 + 97m - 17m = 162 + 80m.$$

Так как  $m = 1$ , то

$$X_S = 32m \cdot 100 / (162 + 80m) = 13,22\%.$$

**Задача.** Рассчитать теоретический выход (т. е. без учета потерь) бутирата целлюлозы по количеству пущенной в производство целлюлозы, если полученный эфир содержит в своем составе 64,0% связанной масляной кислоты.

**Решение.** Схема реакции следующая:



$$M_0 = 162 + 87m - 17m = 162 + 70m;$$

$$X_{\text{C}_3\text{H}_7\text{СООН}} = 88m \cdot 100 / (162 + 70m) = 64,0\%;$$

Таблица 6.5. Температура стеклования некоторых сложных эфиров целлюлозы ( $\gamma = 290 \div 297$ ;  $\bar{P}_n = 400 \div 500$ )

Полимер	$T_c, ^\circ\text{C}$	$(T_T - T_c), ^\circ\text{C}$
Ацетаты целлюлозы:		
первичный	178–182	115–120
вторичный ( $\gamma = 250$ )	160–163	–
Трипропионат целлюлозы	138–145	130–135
Трибутират целлюлозы	121–126	140–150
Тривалерат целлюлозы	74–78	150–160
Трикапроат целлюлозы	–(20–40)	180–190
Тринитрат целлюлозы	167–170	–

$$m = 2,4, \gamma = 240;$$

$$M_0 = 162 + 70 \cdot 2,4 = 330.$$

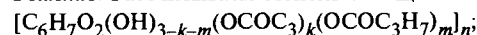
Следовательно, теоретический выход эфира составит

$$X = (330/162)100 = 203,7\%.$$

Широкое варьирование свойств сложных эфиров целлюлозы достигается также синтезом различных смешанных эфиров целлюлозы.

**Задача.** Рассчитать степень замещения  $m$  и  $\gamma$  ацетобутирата целлюлозы, который содержит 21,27% связанной уксусной кислоты и 46,8% связанной масляной кислоты.

**Решение.** Рассчитываем степень замещения:



$$M_0 = 162 + 87m - 17m + 59k - 17k = 162 + 42k + 70m.$$

Составляем систему двух уравнений и решаем их относительно  $m$  и  $k$ :

$$21,7 = 60k \cdot 100 / (162 + 42k + 70m);$$

$$46,8 = 88m \cdot 100 / (162 + 42k + 70m);$$

$$k = 1,2, \gamma_{\text{ОСОСН}_3} = 120;$$

$$m = 1,8, \gamma_{\text{ОСОСН}_3} = 180.$$

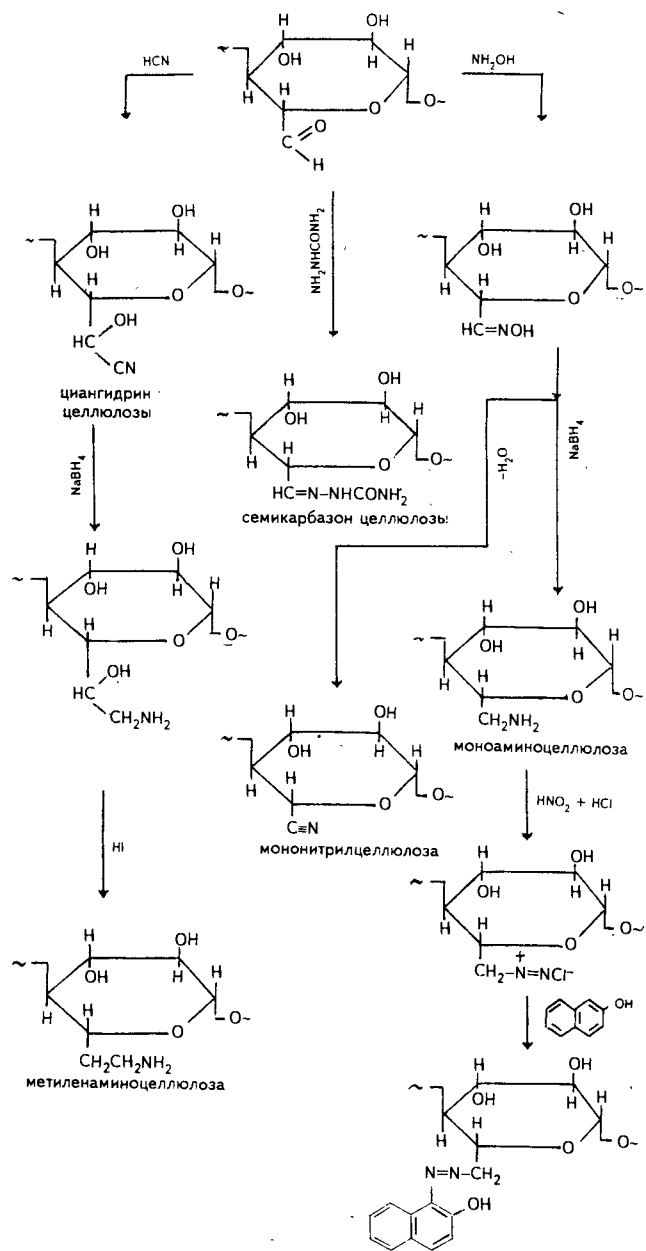
Этерификация целлюлозы превращает этот полимер из неплавкого в термопластичный. Увеличение размеров ацильных радикалов в эфирах целлюлозы обуславливает снижение  $T_c$  и расширение области высокоэластичности (табл. 6.5).

Изменение гибкости полимерных цепей эфиров целлюлозы в зависимости от степени замещения  $m$  происходит экстремально: наименьшими значениями  $L_K$  характеризуются производные с  $m = 1,3 \div 2,2$ .

#### 6.1.5. Реакции нуклеофильного замещения

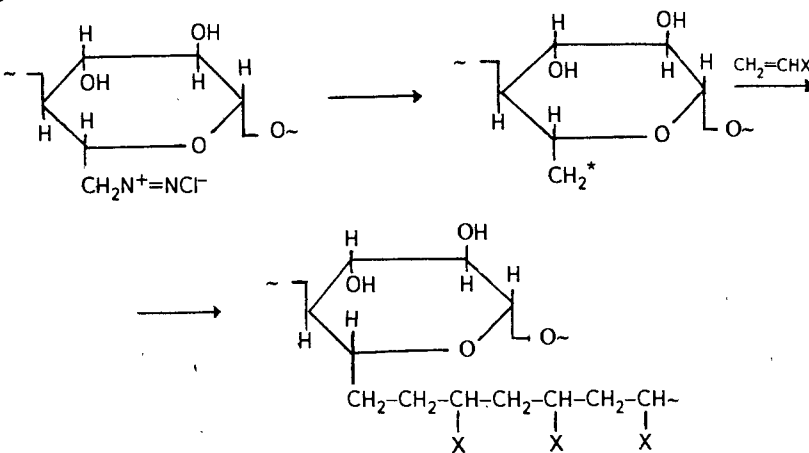
Замену гидроксильных групп в ангидро- $\beta$ -D-глюкозном звене на другие функциональные группы можно осуществить путем избирательного окисления первичных и вторичных гидроксильных групп до карбонильных и карбоксильных и перехода от послед-

них к другим функциональным группам. Эти возможности иллюстрируются следующей схемой:



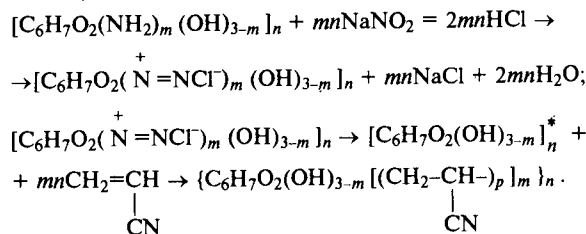
Получаемые аминзамещенные целлюлозы могут быть затем диазотированы и подвергнуты дальнейшему превращению.

Соли диазония способны распадаться с образованием свободных радикалов. По образующимся активным центрам возможна прививка боковых цепей методами радикальной полимеризации:



**Задача.** При диазотировании аминоцеллюлозы была получена соль диазония, которая затем была подвергнута распаду и по образовавшимся активным центрам была осуществлена прививка акрилонитрила. При анализе привитого сополимера оказалось, что продукт содержит 9,8% азота, а степень полимеризации привитых цепей полиакрилонитрила, определенная вискозиметрическим методом после исчерпывающего гидролиза целлюлозы, составляла 1500. Определить кажущуюся степень замещения в привитом сополимере целлюлозы и акрилонитрила.

**Решение.** Схема реакции следующая:



Рассчитываем молекулярную массу элементарного звена привитого сополимера:

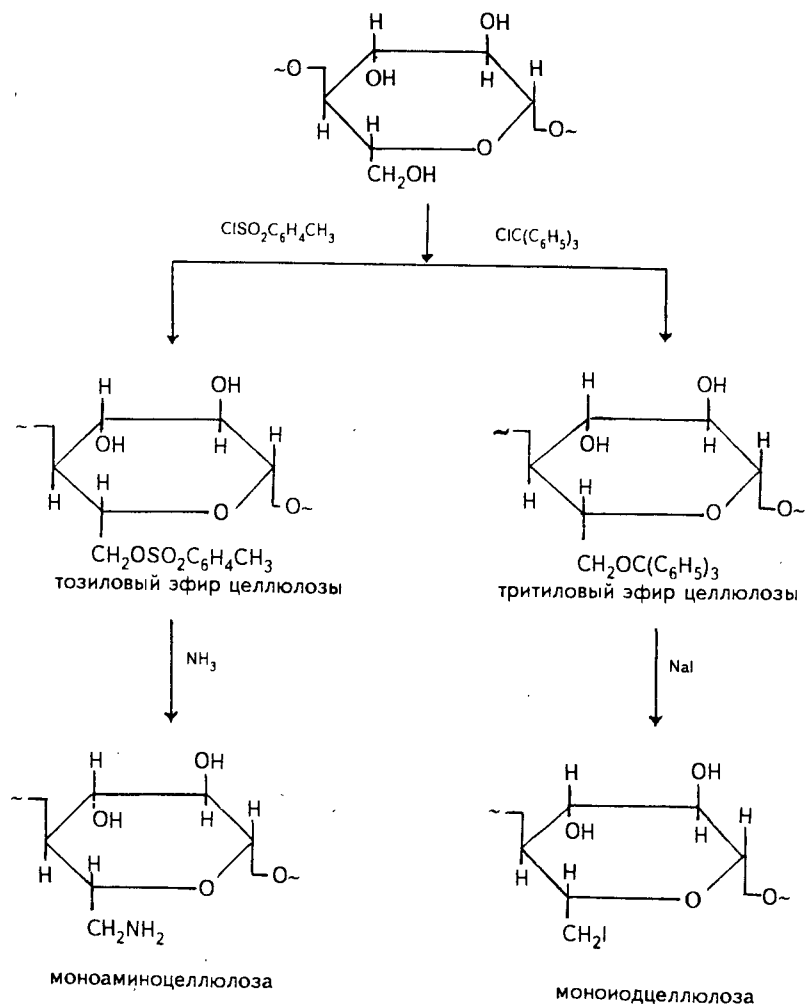
$$M_0 = 162 - 17m + 53pm = 162 - 17m + 53 \cdot 1500m = 162 + 79483m;$$

$$X_N = 14pm \cdot 100 / (162 + 79483m) = 9,8.$$

$$\text{Отсюда } m = 0,0012, \gamma = 0,12.$$

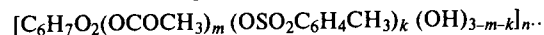
$1/0,12 \approx 8$ , т. е. на 800 глюкозных остатков приходится одна полимерная цепь полиакрилонитрила.

Переход от гидроксильных групп к другим функциональным группам возможен также через тритиловые, тозилловые и мезитиловые эфиры:



**Задача.** С целью определения расположения заместителей у вторичной ацетилцеллюлозы было проведено тозиллирование ее и определено содержание серы и связанной уксусной кислоты. Оказалось, что содержание связанной уксусной кислоты составляет 34,48%, а серы – 4,27%. Определить степень замещения смешанного эфира целлюлозы.

**Решение.** Общая формула ацетотозилового эфира целлюлозы:



Так как скорость реакции тозиллирования первичной гидроксильной группы значительно больше, чем вторичной, то можно предположить, что тозиллирование идет только у шестого углеродного атома;

$$M_0 = 162 - 17m + 59m - 17k + 171k = 162 + 42m + 154k;$$

$$X_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 60m \cdot 100 / (162 + 42m + 154k) = 34,48\%;$$

$$X_S = 32k \cdot 100 / (162 + 42m + 154k) = 4,27\%;$$

$$m = 1,68, k = 0,38.$$

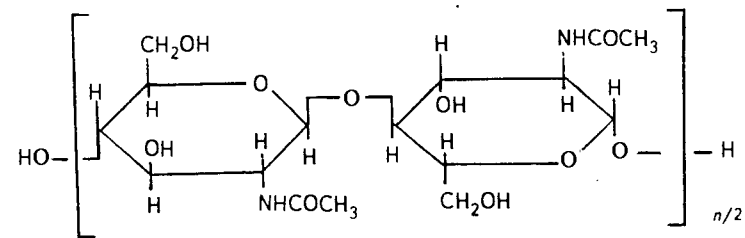
Следовательно, во вторичной ацетилцеллюлозе после гидролиза первичного ацетата оказалось у шестого углеродного атома свободных гидроксильных групп 38 на 100 глюкозных остатков, т. е.  $\gamma = 38$ .

Введение разнообразных функциональных групп в ангидро-β-D-глюкозное звено взамен OH-групп позволяет придавать целлюлозным препаратам специфические химические и физико-химические свойства.

## 6.2. ХИТИН И ХИТОЗАН

Хитин – сложный полисахарид, широко распространенный в природе. Он выполняет в основном физиологическую функцию опорного панциря у различных насекомых, т. е. формирует их экзоскелет. Этот полимер встречается также у червей и бактерий. В растительном мире хитин обнаружен в небольших количествах в грибах и лишайниках. Относительно чистый хитин находят в панцире ракообразных и в крыльях майского жука.

Структура макромолекулы хитина описывается формулой



где  $n$  – степень полимеризации.

Макромолекула хитина – поли(2-ацетидамо-2-дезоксид-β-D-глюкоза) аналогична по структуре целлюлозе. В ангидроглюкозном звене OH-группа у  $\text{C}_2$  замещена ацилированной аминогруппой. Таким образом, хитин является полимером N-ацетилглюкозамина. Так же, как и в целлюлозе, элементарные

звенья полимерной цепи связаны между собой 1-4-гликозидной связью. Хитин может подвергаться химическим превращениям следующих типов:

- деструкции, обусловленной разрывом гликозидной связи;
- нуклеофильному замещению;
- реакциям по OH-группам;
- реакциям по аминогруппам.

Так же, как и в целлюлозе, при всех химических воздействиях на хитин происходят в большей или меньшей мере деструкционные процессы, скорость которых зависит от предыстории хитина.

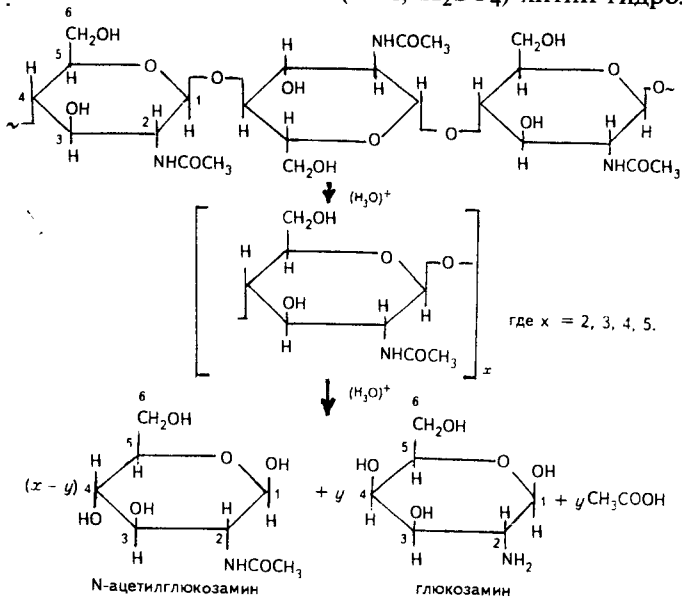
Хитин является пленко- и волокнообразующим полимером. Хитиновые оболочки кроме опорной функции выполняют также роль полупроницаемых мембран, регулирующих водообмен организмов насекомых с окружающей средой. Хитин нерастворим в воде, спиртах, кетонах, в других органических растворителях. Он способен медленно растворяться в безводной HCOOH.

**Вопрос.** Чем можно объяснить, что панцири ракообразных значительно жестче, нежели крылья жуков?

**Ответ.** Поры хитиновых панцирей ракообразных заполнены CaCO<sub>3</sub>, что превращает их в прочный природный композит. У летающих и других насекомых поры заполнены "насекомым воском", придающим им как прочность, так и эластичность.

### 6.2.1. Гидролитическая деструкция хитина

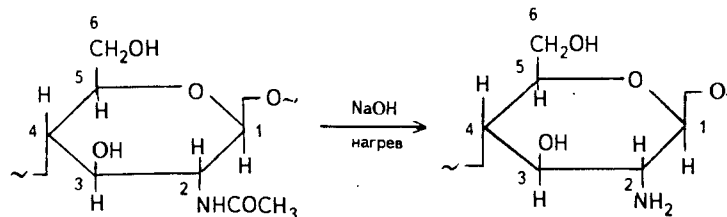
Под влиянием сильных кислот (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) хитин гидролизует-ся:



При исчерпывающем "жестком" гидролизе хитин полностью распадается на глюкозамин и уксусную кислоту. При частичном гидролизе в качестве промежуточных продуктов образуются ди-, три-, тетра- и пентаглюкозамины, а также N-ацетилглюкозамин. Гидролитическая деструкция хитина протекает достаточно полно под воздействием фермента хитоназы. Этот фермент содержится в пищеварительных каналах улитки. При этом из хитина образуется до 80% N-ацетилглюкозамина.

### 6.2.2. Реакции со щелочами

При взаимодействии хитина с концентрированными растворами щелочей при нагревании до 80 – 100 °С происходит его деацетилирование и превращение в хитозан:



Хитозан при взаимодействии с концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> образует характерные кристаллы. При действии на сульфатное производное хитозана фуксина и пикриновой кислоты наблюдается цветная реакция. Вместе с тем при обработке хитозана раствором I<sub>2</sub> в водном растворе KI полимер приобретает коричневую окраску, которая изменяется до фиолетовой при подкислении дисперсии кислотой.

Хитин и хитозан – кристаллизующиеся полимеры, характеризующиеся кристаллографической ячейкой, аналогичной целлю-

лозной: период идентичности  $b = 10,3 \text{ \AA}$  (см. табл. 6.1).

Таким образом, строение макромолекулы хитина и хитозана аналогично строению целлюлозы, но у C<sub>2</sub> OH-группа заменена на CH<sub>3</sub>CONH-группу.

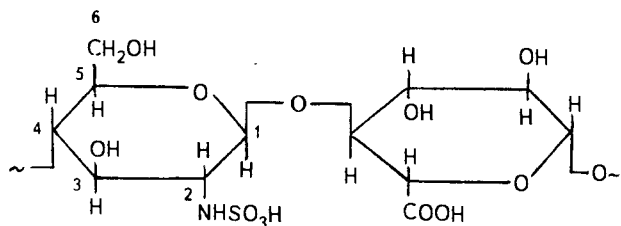
### 6.2.3. Другие полисахариды, содержащие N-ацилглюкозаминные звенья

Сложные полисахариды, содержащие N-ацилглюкозаминные звенья, являются созданными природой "переходами" от целлюлозы, амилозы и других простых полисахаридов к протеинам и белкам. Они образуют в живых тканях растений и животных молекулярные комплексы как с полисахаридами, так и с про-

теинами. К числу таких сложных полисахаридов относятся гепарин и гиалуроновая кислота.

Гепарин в виде молекулярных комплексов с протеинами встречается в животных тканях (мышцах и печени). Он обладает способностью замедлять свертывание крови и поэтому используется в медицинской практике в качестве антикоагулянта.

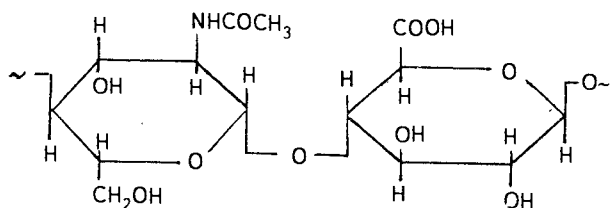
Полимерная цепь гепарина содержит одинаковое количество звеньев D-глюкозамин-N-серной и D-глюкуроновой кислот:



**Вопрос.** Сернокислотное производное хитозана используется в медицинской практике в качестве антикоагулянта крови. Обоснуйте возможность такого применения этого препарата.

**Ответ.** В результате обработки хитозана серной кислотой образуется его производное, близкое по структуре к поли(ангидро-D-глюкозамин-N-серной кислоте). В связи с идентичностью строения элементарных звеньев сравниваемых полимеров, содержащих HSO<sub>3</sub>NH-группы, можно допустить аналогию в биологической активности этих веществ.

Гиалуроновая кислота построена из эквивалентного числа звеньев N-ацетил-D-глюкозамина и D-глюкуроновой кислоты. Строение полимерной цепи этого вещества может быть представлено схемой



Молекулярная масса гиалуроновой кислоты 200 – 400 тыс. Этот биологически активный полимер препятствует проникновению микроорганизмов в кожу.

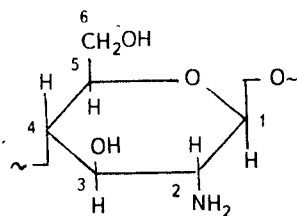
**Вопрос.** Целлюлоза совместима с хитином в растворе и в твердом состоянии. Пленки и волокна на основе этих смесей представляют интерес в качестве полимерных материалов для медицинских целей. Какой растворитель может быть предложен для приготовления концентрированного раствора смеси этих полимеров?

**Ответ.** Целлюлоза и хитин со степенью полимеризации 500 – 700 растворяются в безводном диметилформамиде (DMF) в присутствии 2 – 3% N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и 1 – 2% LiCl. Этот сложный растворитель может быть использован для получения концентрированных растворов смеси целлюлозы и хитина заданного состава.

#### 6.2.4. Хитозан и его производные

Хитин, хитозан, а также другие полимеры, содержащие звенья D-глюкозамина и его производных, способны к разнообразным химическим превращениям по OH-группам, а также по NH<sub>2</sub>-группам.

В элементарном звене хитозана – ангидро-β-D-глюкозамине

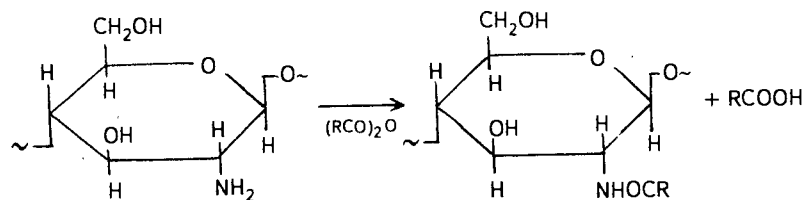


содержится две OH-группы: у C<sub>3</sub> – вторичная, у C<sub>6</sub> – первичная; у C<sub>2</sub> находится NH<sub>2</sub>-группа.

Хитозан, полученный щелочной обработкой хитина, представляет собой плотный малореакционноспособный продукт. Хитозан растворим в 10%-м метанольном растворе уксусной кислоты. Температура стеклования этого полимера, определенная методом экстраполяции значений T<sub>g</sub> пластифицированных водой препаратов, составляет 230 – 235 °С.

Для получения производных хитозана с минимальной химической неоднородностью полимер предварительно переосаждается.

**Ацилирование хитозана.** Реакции ацилирования проводятся в псевдогомогенной среде. Схема реакции следующая:



где R – алкильный или арильный радикал карбоновой кислоты.

В раствор хитозана в 10%-м метанольном растворе CH<sub>3</sub>COOH вводят ангидрид соответствующей кислоты. Синтез

проводят при 25 – 80 °С в течение 15 – 20 ч. Очевидно, что в системе могут одновременно протекать реакции как ацилирования по NH<sub>2</sub>-группам, так и этерификации – по OH-группам. В вышеописанных температурно-временных условиях в метанольно-уксуснокислой среде реакция протекает преимущественно по NH<sub>2</sub>-группам.

Полноту ацилирования продукта оценивают по величине  $m_a$  – степени замещения. Значения  $m_a$  могут варьироваться от 0 до 1: при вступлении в реакцию всех NH<sub>2</sub>-групп  $m_a = 1$ .

С увеличением размеров ацильного радикала, при понижении температуры реакции или уменьшении ее продолжительности, а также при снижении соотношения “ангидрид кислоты:основомоль хитозана” значения  $m_a$  уменьшаются. Ацилированные производные хитозана плохо растворимы в реакционной среде. Поэтому после окончания синтеза реакционная смесь нейтрализуется 5,5%-м спиртовым раствором КОН, а осажденный продукт тщательно промывается и высушивается.

Ацилированные препараты хитозана в водной среде набухают, образуя системы, обладающие высокой селективной сорбционной способностью по отношению к аминокислотам, красителям, а также к разделению рацемических смесей. Это обуславливает интерес, который представляют данные препараты в качестве полимерного носителя в гель-хроматографии, а также при изготовлении волокнистых и пленочных материалов медико-биологического назначения. Под влиянием гидрофобных ацильных радикалов сорбируемая этими препаратами при набухании вода частично гидратирует полимерный субстрат, а частично остается инклюдированной в порах геля. При этом изменяется структура жидкой воды, обуславливая возможность регулирования интенсивности гидрофобных взаимодействий в системе. В табл. 6.6 приведены результаты экспериментов по изучению взаимодействия воды в изотермических условиях (298 К) с ацилированными препаратами хитозана.

Степень набухания ацилированного хитозана в воде лимитируется в основном кристаллизацией полимерного субстрата, а также размером и гидрофобностью кислотного радикала R.

**Вопрос.** Применение ацилированных препаратов хитозана в качестве полимерного носителя для гель-хроматографии позволяет добиться высокой селективности разделения органических соединений. Например, представляется возможным эффективное разделение различных аминокислот, красителей и даже рацемических смесей органических соединений. Какими физико-химическими факторами может быть обусловлено это свойство набухших гелей ацилхитозанов?

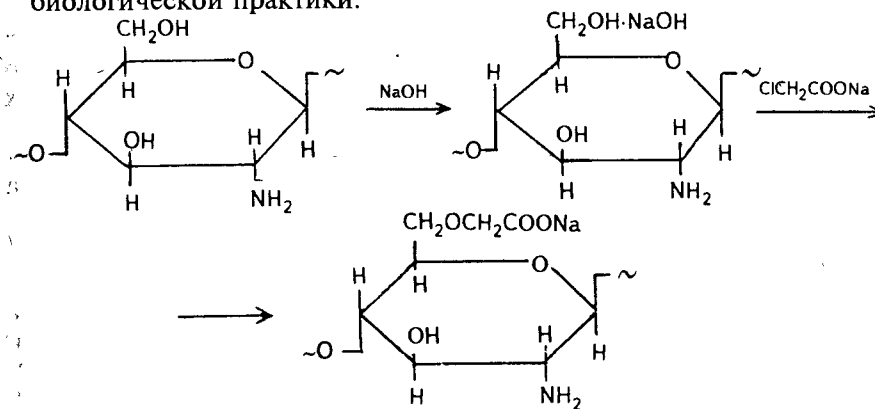
**Ответ.** Высокая селективность гель-хроматографического разделения органических соединений в набухших гелях ацилхитозанов может быть объяснена

Таблица 6.6. Влияние степени ацилирования  $m_a$  и природы ацильного радикала на влагопоглощение модифицированного хитозана

Кислота	Степень замещения $m_a$	Содержание воды в полимере, моль H <sub>2</sub> O/основомоль		
		влажность W, %(масс.)	связано	инклюдировано
Бензойная	0	63,8	4,7	25,6
	0,32	60,3	5,9	31,5
	0,51	40,2	7,1	19,8
	0,70	33,1	7,2	15,2
Каприловая	0,29	60,8	9,7	8,6
	0,58	51,2	6,2	5,2
	0,98	16,7	4,9	1,9
Лауриновая	0,32	52,4	–	–
	0,45	47,4	–	–
	0,81	11,7	–	–

изменением интенсивности гидрофобных взаимодействий в полимерном субстрате. Под влиянием ацильных радикалов модифицированного хитозана (в зависимости от их размеров и количества) соотношение ассоциированных в кластеры и неассоциированных молекул воды изменяется. На это равновесие влияет также вода, связанная полимерным субстратом в виде гидратов. Поэтому в процессе сорбции органических соединений, отличающихся гидрофобностью, будет наблюдаться их эффективное разделение.

Способность к набуханию и к селективной сорбции модифицированных препаратов хитозана может регулироваться в широком диапазоне. Например, при получении карбоксиметилированных производных могут быть синтезированы волокнообразующие полимеры, представляющие интерес для медико-биологической практики:



Аналогично целлюлозе хитозан может образовывать различные простые и сложные эфиры.

### 6.3. ФИБРИЛЛЯРНЫЕ БЕЛКИ

Перспектива увеличения производства полимерных материалов на основе целлюлозы, хитина и фибриллярного белкового сырья (типа фиброина, коллагена, кератина и пр.), особенно при условии создания интенсифицированных микробиологических технологий по синтезу этих волокно- и пленкообразующих полимеров, является достаточно реальной. Весьма парадоксальным и, по-видимому, случайным является факт образования природных полимерных углеводов на основании формирования D-рядов, а белков – L-рядов. И еще два замечания необходимо сделать при анализе ситуации, связанной с возможностью использования природных полимеров, и в частности белков, в качестве волокнообразующих полимеров.

Первое связано с тем, что белковые системы в отсутствие воды не функционируют. Безводные белки – хрупкие, непригодные для использования в виде материалов вещества. Вода, таким образом, является важнейшим компонентом, обеспечивающим целевое применение этих полимеров, в том числе в виде волокнистых материалов.

Второе заключается в том, что волокнообразование – это процесс перевода системы в неравновесное ориентированное состояние в результате приложения внешних силовых полей (механических, электромагнитных, ферментативных). Поэтому в качестве волокнообразующих полимеров оказываются наиболее эффективными фибриллярные белки (фиброин, коллаген).

В процессе развития мирового производства химических волокон в поле зрения технологов оказались и другие сравнительно доступные белки: казеин, зеин и др. В связи с тем что макромолекулы этих белков представляют собой глобулизирующиеся образования, около шести десятилетий тому назад были созданы технологические процессы получения искусственных волокнистых материалов, включающие стадию фиксации полимерных цепей в распрямленном ориентированном состоянии. В качестве исходных веществ были использованы белки: казеин – для волокон ланитала и меринова (Италия), фибронел (Великобритания), аралак (США), зеин (растительный белок) – для волокон викара (США), ардель (Великобритания) и др.

Естественно, что для стабилизации механических свойств этих волокон, а также для повышения их устойчивости к водно-тепловым обработкам в процессе формования необходимо было вводить операцию “сшивания” полимерных цепей, ограничивающую сегментальную подвижность макромолекул.

#### 6.3.1. Классификация

Белки являются основной составной частью всех живых организмов и выполняют важнейшие функции:

механо-химическую, трансформируя химическую энергию в механическую;

каталитическую (ферментативную), осуществляя в живой природе все химические реакции обмена веществ; структурную, формируя морфологию организмов; защитную (иммунологическую).

Биохимические и биофизические функции белков определяются не только их композиционным составом, но и особенностями первичной структуры (последовательностью звеньев и др.).

Белки – это регулярно построенные сополимеры, состоящие из аминокислотных звеньев, чередующихся в порядке, определенном так называемым “биологическим кодом”, и соединенных друг с другом амидной (пептидной) связью:



Аминокислоты, из которых построены полипептидные цепи, различаются природой боковых  $\alpha$ -заместителей  $R_1 \dots R_n$ . В настоящее время выделено и идентифицировано более 20 различных  $\alpha$ -аминокислотных звеньев и несколько сравнительно более редких  $\alpha$ -аминокислот L-ряда (табл. 6.7).

Аминокислоты, содержащие полярные группы, которые достаточно сильно взаимодействуют с водой, называют гидрофильными аминокислотами (Asp, Gly, Lis, His, Arg, Gly, Ser, Thr). Такие аминокислотные звенья обычно располагаются на поверхности частиц белка. Аминокислоты, имеющие неполярные боковые заместители, не несут парциальных зарядов и не сольватируются заметно водой. Они преимущественно располагаются внутри частиц белка, сводя тем самым к минимуму их соприкосновение с водой. Это “гидрофобные” аминокислоты.

Полимерные цепи, содержащие до 100 аминокислотных звеньев, соединенных пептидными связями, называются полипептидами. К ним обычно относят фракции белков с  $\bar{M}_w < 10^4$ , способные в процессе осмоса проникать через целлофановую мембрану. Собственно белки неспособны проникать через нее.

**Задача.** Каждый вид белка в живом организме несет определенную функциональную нагрузку. Вместе с тем все белки отличаются друг от друга своей первичной структурой, т. е. относительным содержанием и порядком чередования





Таблица 6.7 (окончание)

Название аминокислоты		Химическая формула	Обозначение	Изоэлектрическая точка pI	Растворимость в воде при 25 °С, г/дм <sup>3</sup>	Гидрофобность ΔG <sup>0</sup> , кДж/моль
тривиальное	химическое					
Норлейцин	α-Аминокaproновая кислота	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> H <sub>2</sub> NCH-COOH	n-Leu	5,99	-	10,8
Норваллин	α-Аминовалериановая кислота	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> H <sub>2</sub> NCH-COOH	n-Val	5,96	-	9,3

аминокислотных звеньев. Какое количество вариантов первичной структуры полипептидной цепи с  $P_n = 100$  может существовать при условии эквимолекулярного соотношения звеньев, если допустить, что в состав макромолекулы входит 20 различных аминокислотных остатков?

**Решение.** Известно, что из  $n$  различных звеньев можно составить  $m!$  сочетаний при условии, что каждое из них встречается в любом сочетании только один раз. Тогда число всех возможных сочетаний аминокислотных звеньев составит

$$N = n!m! = 20! \cdot 5! = 3 \cdot 10^{28}$$

Очевидно, что вероятность образования заданной первичной структуры полипептидной цепи с  $P_n = 100$  при стохастических вариантах синтеза очень мала. В биологических системах могут реализоваться лишь наиболее вероятные первичные структуры макромолекул белка.

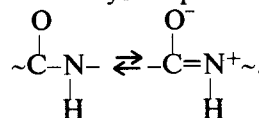
Белки, при полном гидролизе которых образуются только аминокислоты, называются простыми. Простые белки, выполняющие преимущественно структурную функцию, относят к структурным белкам (склеропротеинам).

По степени асимметрии макромолекул белка в состоянии равновесия их подразделяют на фибриллярные и глобулярные. Для производства химических волокон и пленок существенный интерес представляют фибриллярные белки, например фиброин, кератин, коллаген, эластин.

Белки являются полиамфолитами, т. е. они содержат как положительно, так и отрицательно заряженные ионогенные группы. Для всех полиамфолитов характерна зависимость их заряда от pH: при низких pH они заряжены положительно, при высоких — отрицательно. Для каждого белка существуют такие значения pH, при которых суммарный заряд молекулы равен нулю. Это значение pH определяется как изоэлектрическая точка. Очевидно, что изоэлектрическая точка полипептидной цепи определяется природой входящих в нее аминокислотных звеньев (см. табл. 6.7). Следует подчеркнуть, что все функции белков реализуются только в присутствии воды, т. е. в растворе или в набухшем состоянии.

### 6.3.2. Первичная структура белков

Структурной основой белков является полипептидная цепь. Геометрические параметры пептидной связи приведены на рис. 6.8, а. Все атомы пептидной связи находятся преимущественно в одной плоскости. Уровни структурной организации белков описываются аналогично другим полимерам. При жесткой пептидной связи и фиксированных геометрических параметрах конформация полипептидной цепи описывается двухгранными углами  $\Phi_i$  и  $\phi_i$  при  $C_\alpha$ -атомах (рис. 6.9). Вращение вокруг амидной связи C-N фактически заторможено. Пептидная связь способна к таутомерным переходам по схеме



Планарность этой связи и возможность возникновения диполя обуславливают ее жесткость. Жесткая пептидная связь существенно ограничивает возможность конформационных переходов в макромолекуле. Боковые радикалы аминокислотных звеньев создают дополнительные стерические затруднения для конформационных переходов. Звенья Gly лишены бокового радикала и не проявляют асимметрии при  $C_\alpha$ -атоме. В связи с этим данные звенья в полипептидной цепи играют роль своеобразного шарнира, позволяя остаткам Gly обеспечивать возможность конформационных переходов. Однако содержание Gly в полимерных цепях ограничено: его избыток привел бы к резкому возрастанию гибкости макромолекул. Важной особенностью строения полипептидной цепи является тот факт, что все полярные и неполярные боковые радикалы отделены от  $C_\alpha$ -атома группой  $\text{CH}_2$ , что обеспечивает увеличение конформационных возможностей полимерной цепи. Остов полимерной цепи образует цепочка атомов



Боковые заместители аминокислотных звеньев направлены либо внутрь, либо к поверхности белковой молекулы. Неполярные боковые радикалы Val, Ile и Leu разветвлены (см. табл. 6.7), что ограничивает их внутреннюю подвижность. Подвижность ароматических циклов в Phe незначительна. Неполярный Pro является специфическим остатком, образующим циклическое звено в полимерной цепи, в результате чего конформационные возможности макромолекулы белка ограничиваются. К тому же Pro фиксирует двухгранный угол  $\Phi_i$  между N и  $C_\alpha$  в узком интервале  $\pm 20$  град. Гру характерен самым объемным боковым радикалом. Его небольшая полярность обусловлена индольным гетероциклом. Следует отметить, что все самые крупные боковые радикалы Val, Ile, Leu, Phe, Pro, Гру, а также Met располагаются преимущественно внутри глобулизированной белковой молекулы.

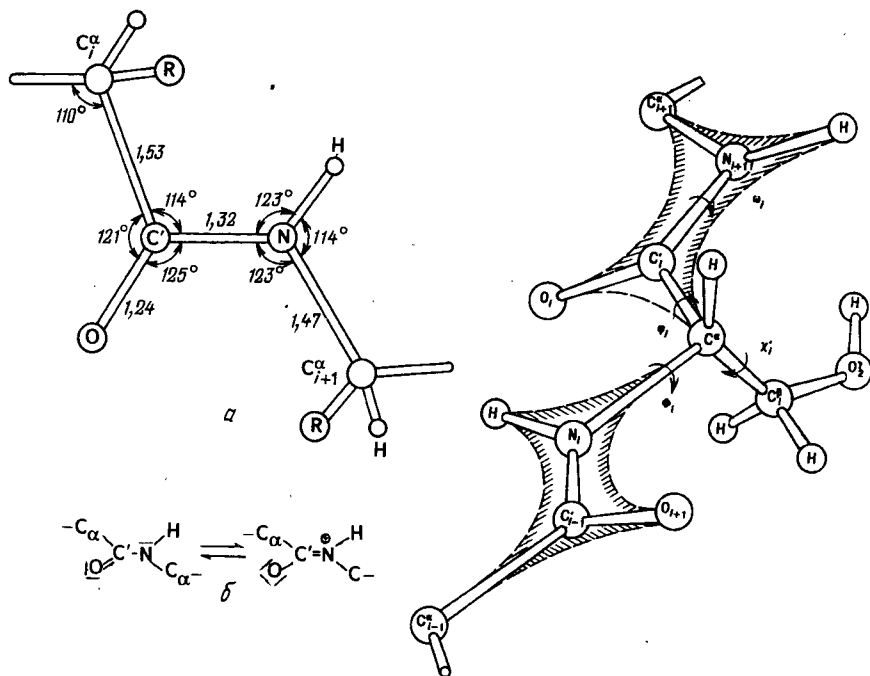


Рис. 6.8. Параметры пептидной связи:  
 а – валентные углы и межатомные расстояния в транспептидной связи; б – резонансные формы пептидной связи

Рис. 6.9. Возможности конформационных переходов в полипептидной цепи. На схеме приведен аминокислотный остаток серина (Ser). Все двухгранные углы в боковом радикале обозначены буквой  $\chi_i$

Типичными полярными и нейтральными боковыми радикалами обладают Ser, Cys, Thr, Arg, Gln и Thr. Они способны образовывать внутри- и межцепные водородные связи. Эти звенья могут располагаться в макромолекуле белка как внутри, так и на поверхности глобулы. Звенья Asp и Glu, как правило, находятся также на поверхности частиц белков. Формирование вторичной структуры белка зависит как от особенностей первичной структуры, так и от внешних (влажность, рН, температура) условий.

**Вопрос.** Natural silk is produced in the main way by physico-chemical treatments of cocoons of the silkworm *Bombyx mori*. Cocoons, formed by silkworms of this insect, represent a natural composition of fibroin fibers ("staples"), connected with each other by another linear protein – sericin (table 6.8). For protection from pathogenic bacteria, ensuring gas- and water-exchange with the surrounding environment of the threads, from which the cocoon is covered by a thin permeable protein-lipid coating. Cocoon thread consists of 97-98% of highly oriented fibroin proteins:

Таблица 6.8. Композиционный состав некоторых белков

Аминокислота	Состав белка, %					
	фиброин	серицин	коллаген	кератин	казеин молока	зеин кукурузы
Глицин	41,2	10,7	23,6	16,0	2,0	0,2
Аланин	26,4	5,1	8,3	7,4	3,2	9,0
Фенилаланин	1,2	0,6	2,4	1,1	5,0	7,3
Лейцин	1,2	1,4	3,7	9,2	9,2	21,0
Изолейцин	0,8	0,7	1,9	2,8	6,1	4,5
Валин	3,1	2,8	2,5	3,0	7,2	3,0
Метионин	0,1	0,1	1,0	1,2	2,2	2,4
Цистеин	0,3	0,5	0,2	12,3	0,1	0,1
Серин	10,0	32,9	4,1	2,5	6,3	6,0
Аспарагиновая кислота	1,6	14,6	6,0	7,1	7,1	4,6
Глутаминовая кислота	1,4	6,2	10,2	14,9	21,4	22,9
Треонин	1,3	8,3	2,3	3,1	4,9	3,4
Лизин	0,5	3,7	4,0	3,0	8,0	0,1
Пролин	0,7	0,8	12,4	3,7	9,6	9,5
Гистидин	0,3	1,2	0,5	0,2	3,1	1,3
Тирозин	8,4	3,9	0,4	0,4	0,3	3,2
Триптофан	0,5	0,7	0,2	0,6	1,2	0,1
Аргинин	0,8	5,8	6,2	10,0	3,1	1,4
Оксипролин	–	–	9,6	1,3	–	–
Оксилизин	–	–	0,5	0,3	–	–

фиброина и серицина. Однако количественное разделение белковых компонентов этой нити практически невозможно, так как отсутствует четкая граница в первичной структуре этих белков.

При производстве натурального шелка коконная нить (кокон) подвергается обработке горячей водой в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ), в результате чего получают полупродукт – шелк-сырец. Последующая дополнительная гидротермическая обработка ("отварка") его приводит к получению текстильного натурального шелка, содержащего 4-6% остаточного серицина. Исходя из особенностей первичной структуры фиброина и серицина (см. табл. 6.8), расскажите, какие основные физико-химические процессы происходят при получении натурального шелка.

**Ответ.** В процессе гидротермических обработок ("размотка" коконов, "отварка" шелка-сырца) происходит количественное удаление из нити жировых веществ и значительной части водорастворимого белкового компонента – серицина, первичная структура которого характеризуется увеличенным содержанием аминокислотных звеньев с гидрофильными боковыми радикалами: Ser, Asp, Glu, Thr, Lis. Экстракция серицина происходит в условиях интенсивного набухания полимерного субстрата.

В результате таких обработок фиброиновый компонент нити – натуральный шелк – оказывается существенно более гидрофобным, нежели исходная коконная нить, и после сушки приобретает необходимые текстильно-технологические характе-

ристики. При полном удалении воды из нити натурального шелка (например, в результате криогенной сушки) он становится хрупким материалом.

Огромное число взаимных сочетаний  $\alpha$ -аминокислотных звеньев в полипептидной цепи, обуславливающих первичную структуру белка, предопределяет возможность существования очень большого разнообразия белков и специфичность их функций. Однако первичная структура белка, обладающая специфическими функциональными свойствами (например, фибриллярные белки), в процессе биосинтеза воспроизводится достаточно точно, что обуславливает возможность жизнедеятельности организмов. Ранее уже отмечалось, что конформационные переходы в полипептидной цепи могут осуществляться в основном в результате вращения вокруг  $\text{C-N}$ -группы Gly, играющей роль шарнира.

### 6.3.3. Вторичная структура белков

Вторичная структура белковой молекулы – это конформация участков полипептидной цепи. Линейный полимер, первичная структура которого включает много “шарнирных” групп и взаимодействие между боковыми радикалами в котором не очень велико, образует статистический клубок. Он не обладает определенной трехмерной структурой или формой, так как она постоянно изменяется под действием микроброуновского движения. Однако вследствие взаимодействия боковых заместителей аминокислотных звеньев макромолекулы белка способны свертываться в более плотный, чем статистический, клубок, в результате чего возникает компактная глобулярная структура белковой макромолекулы.

Полипептидные цепи способны образовывать  $\alpha$ -спиральную конформацию (рис. 6.10). Такая конформация характеризуется максимальным насыщением водородных связей вдоль оси спирали. Боковые заместители аминокислотных звеньев направлены наружу и находятся вне спирали. Дополнительным фактором, фиксирующим  $\alpha$ -спиральную конформацию макромолекулы белка, является образование внутрицепных дисульфидных (цистиновых), сложноэфирных и солевых связей. Возникновение двойных и тройных спиралей обусловлено интенсивными межмолекулярными взаимодействиями между ними. Такие спиральные одно- и многоцепочечные макромолекулы являются примером стержнеобразных жестких цепей, характеризующихся  $f_{\phi} < 0,63$ .

$\beta$ -Структура отвечает растянутым участкам полипептидной цепи и характерна для структуры плоских складчатых слоев бел-

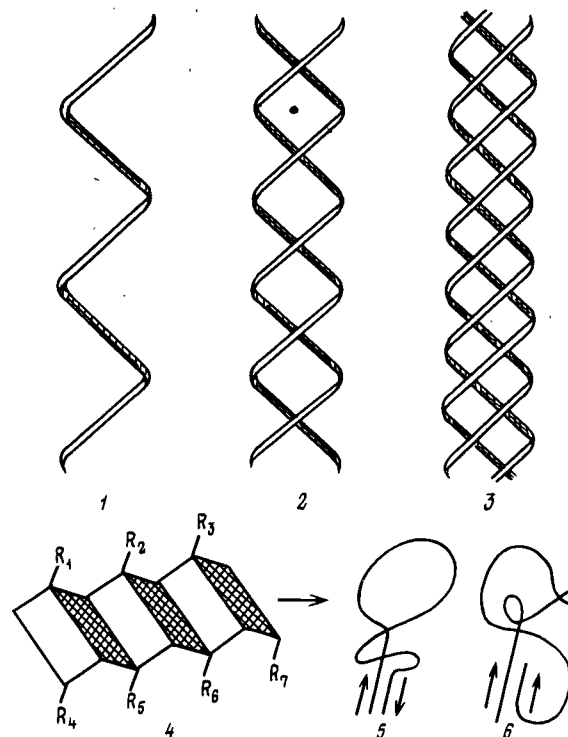
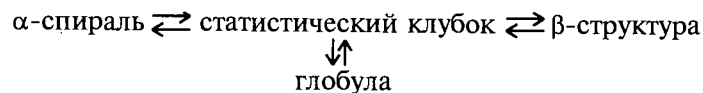


Рис. 6.10. Некоторые конформации макромолекул белков:

1 –  $\alpha$ -спираль; 2 – двойная спираль; 3 – тройная спираль (фибрион, коллаген); 4 –  $\beta$ -складчатая структура; 5 – антипараллельное направление  $\beta$ -структуры; 6 – параллельное направление  $\beta$ -структуры

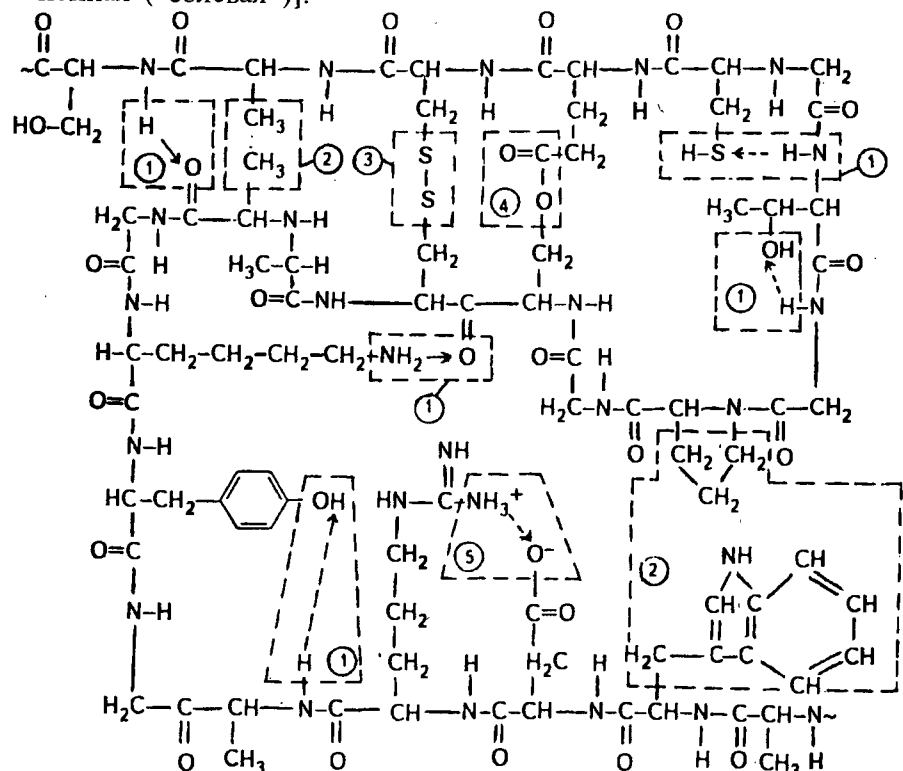
кового субстрата (см. рис. 6.10). Такая конформация полипептидных цепей предопределяет возможность параллельной и антипараллельной укладки макромолекул и возникновение между ними достаточно прочных межмолекулярных контактов. Остов цепи не лежит в одной плоскости: вследствие изгибов при  $\text{C}_\alpha$ -атомах слой белкового субстрата оказывается слегка волнистым. Боковые заместители аминокислотных звеньев располагаются перпендикулярно плоскости слоев. В фибриллярных белках полипептидные цепи в  $\beta$ -структурах упакованы антипараллельно. Таким образом, макромолекулы белка способны к обратимым конформационным переходам:



В результате таких переходов наблюдается изменение характеристической вязкости, оптической плотности, коэффициента седиментации и других гидродинамических и оптических свойств растворов белков.

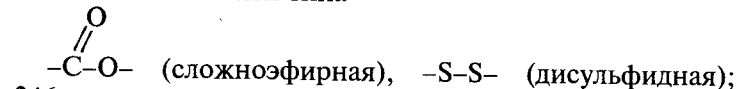
Переходы спираль – клубок происходят в растворах белков при нагревании, при изменении рН и концентрации солей.

Фиксация конформаций макромолекул (вторичной структуры) белка происходит в результате различных внутри- и межцепных взаимодействий. Ниже приведена схема внутри- и межцепных взаимодействий в макромолекуле белка [связи: 1 – водородные и диполь-дипольные, 2 – “гидрофобные”, 3 – ковалентная дисульфидная, 4 – ковалентная сложноэфирная, 5 – ионная (“солевая”)]:

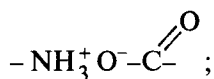


В результате межцепных и внутримолекулярных контактов в белках могут реализоваться:

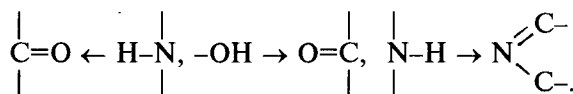
ковалентные связи типа



солевая



водородные



Полипептидная цепь включает участки, имеющие различную конформацию. Поэтому в процессах структурообразования реализуется преимущественно лишь одна из возможных конформаций.

### 6.3.4. Третичная структура белков

Третичная структура белков предопределяет особенности взаимного расположения полипептидных цепей в фибриллах и (или) глобулярных структурах. Для каждого вида белка характерна определенная третичная структура. Третичная структура белков стабилизируется различными видами межмолекулярных контактов: водородных, диполь-дипольных, солевых, дисульфидных, амидных, сложноэфирных связей. Существенное значение в формировании и фиксации третичных структур играют гидрофобные взаимодействия в водно-белковых системах.

Гидрофобные взаимодействия проявляются только в водных средах и обуславливаются способностью неполярных молекул образовывать между собой прочные ассоциаты в процессе мицеллообразования. Этим предопределяются возможность возникновения би- и многослойных биологических мембран, а также реализация конформационных переходов макромолекул белков и др.

Механизм этих взаимодействий определяется не взаимодействием самих гидрофобных групп (алифатических или ароматических) и не отталкиванием молекул воды такими группами. Причина состоит в изменении структуры воды при растворении таких веществ. В жидкой воде существуют мощные межмолекулярные взаимодействия, обусловленные возникновением водородных связей и приводящие к образованию упорядоченных лабильных структур – кластеров. При растворении полярных (гидрофильных) веществ происходит перестройка структуры воды. Однако при растворении неполярных (гидрофобных) веществ такой перестройки не происходит, и процесс растворения оказывается энергетически невыгодным. При этом более энергетически выгодной является ассоциация молекул растворяемого

вещества, в то время как структурная сетка воды в основном сохраняет свою равномерность.

Прочность ассоциатов гидрофобных частиц в водной среде (прочность гидрофобных связей) характеризуется изменением стандартной свободной энергии (отнесенной к одному молю)  $\Delta \bar{G}^0$  при переносе растворенного вещества из растворителя, где молекулы растворенного вещества распределены равномерно (из хорошего растворителя), в растворитель, в котором частицы растворенного вещества ассоциируются (в плохой растворитель). Известно, что химический потенциал растворенного вещества в насыщенном растворе имеет одно и то же значение в любом растворителе:

$$\Delta \bar{G}^0 = RT \ln([C_b]/[C_o]), \quad (6.11)$$

где  $C_b$  – растворимость в воде;  $C_o$  – растворимость в органическом растворителе.

В качестве “среды переноса” для аминокислот чаще всего выбирают этанол или диоксан.

Количественной мерой гидрофобности аминокислотного звена в полипептидной цепи принята величина изменения свободной энергии  $\Delta \bar{G}^0$ , приходящаяся на боковой радикал элементарного звена при переносе 1 моля аминокислоты из этанола или диоксана в воду. Естественно, что абсолютные значения  $\Delta \bar{G}^0$  при этом несколько различаются. В связи с этим все аминокислоты можно условно разделить на гидрофильные и гидрофобные (см. табл. 6.7).

**Задача.** Рассчитать гидрофобность фенилаланинового звена (Phe) в макромолекуле белка.

**Решение.** Растворимость фенилаланина при 298 К в воде составляет 30 г/дм<sup>3</sup>, а в этаноле 0,52 г/дм<sup>3</sup>.

В соответствии с уравнением (6.11) имеем

$$\Delta \bar{G}^0 = 8,314 \cdot 298 \cdot 30/0,52 = 10400 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Для Gly  $\Delta \bar{G}^0 = 0$ .

В табл. 6.7 приведены значения  $\Delta \bar{G}^0$  для основных аминокислот (принимая в качестве “среды переноса” этанол). Поскольку глицин является основным звеном пептидной цепи, обеспечивающим ее конформационные переходы, возникновение конформаций, характерных для данной белковой молекулы, определяется природой боковых заместителей других аминокислотных звеньев, определяющих первичную структуру полипептида.

Таким образом, эффекты фиксации третичной структуры макромолекул белка обуславливаются теми же факторами, которые определяют вторичную структуру полипептидной цепи.

### 6.3.5. Четвертичная структура белков

Четвертичная структура реализуется в белках как монодисперсные образования, возникшие в результате соединения в одну макромолекулу нескольких полипептидных цепей (“субъединиц”). Этот уровень надмолекулярной структурной организации наблюдается у белков с  $\bar{M}_w > 5 \cdot 10^4$ . Соединение отдельных цепей осуществляется химическими (дисульфидными, сложноэфирными, солевыми) связями, а также в результате различных межмолекулярных, в том числе и гидрофобных, взаимодействий.

Специфичность четвертичной структуры белков проявляется в определенной конформационной автономии полипептидных фрагментов, входящих в состав макромолекулы белка.

### 6.3.6. Методы синтеза полипептидов

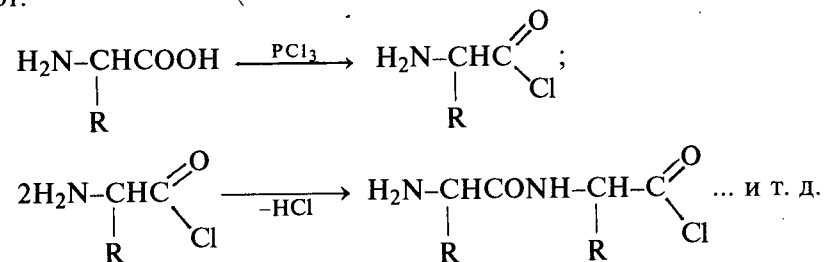
В природе синтез белков всегда направлен на формирование определенной первичной структуры и протекает в водных средах при обычных температурах в соответствии с универсальным генетическим кодом под влиянием специфических ферментов. Основная схема этого процесса в настоящее время уже известна. Вся генетическую информацию, обеспечивающую формирование определенной первичной структуры полипептидных цепей и макромолекул белка, несут важнейшие биополимеры, относящиеся к классу сложных полиэфиров, – нуклеиновые кислоты. Эта информация определяется последовательностью соединения друг с другом различных нуклеотидных оснований – звеньев этого полимера.

Существуют нуклеиновые кислоты двух типов: более стабильная дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК), являющаяся хранителем генетической информации; менее стабильная рибонуклеиновая кислота (РНК), взаимодействующая с ДНК. Она выполняет роль матрицы, переносящей информацию об определенной последовательности аминокислотных звеньев в полипептидной цепи с макромолекул ДНК с помощью так называемого “расомного механизма”. Описание особенностей протекания процесса синтеза белка в живых организмах выходит за рамки этого пособия.

Ниже будут рассмотрены основные химические методы синтеза полипептидов. Они основаны на последовательно реализуемых стадиях поликонденсационных процессов. Два фактора определяют сложность используемых методов: необходимость получения высокомолекулярных полипептидов в количествах, достаточных по крайней мере для исследования полученных соединений, и необходимость получения полипептидов с заданной первичной структурой. До настоящего времени преодолеть эти экспериментальные трудности не удалось.

### Синтез Шоттен – Бауманна

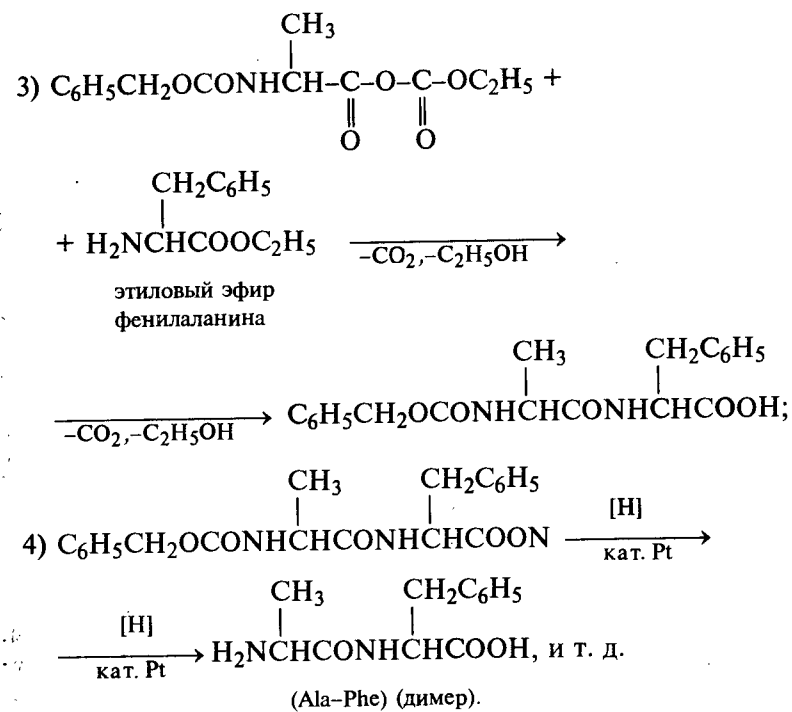
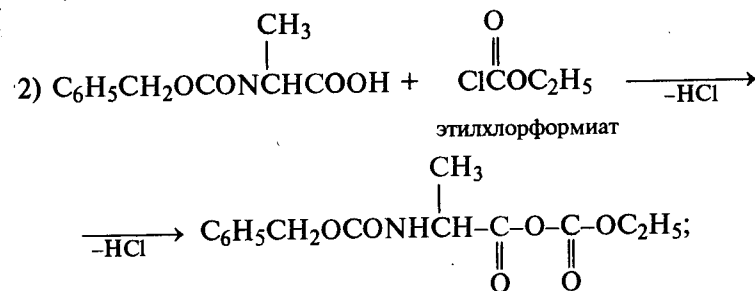
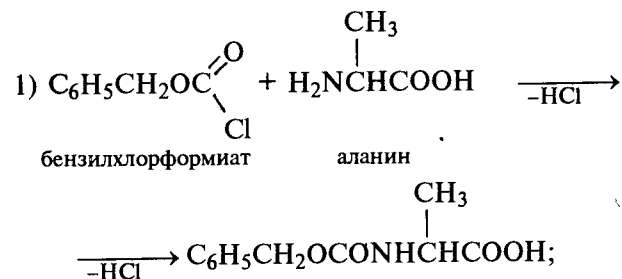
Он заключается в поликонденсации хлорангидридов аминокислот:



Этим методом удастся получить гомо- или гетерополипептиды со степенью полимеризации не более 4–5, причем если в реакции участвует не менее двух различных аминокислот, то распределение звеньев в молекуле олигопептида оказывается статистическим.

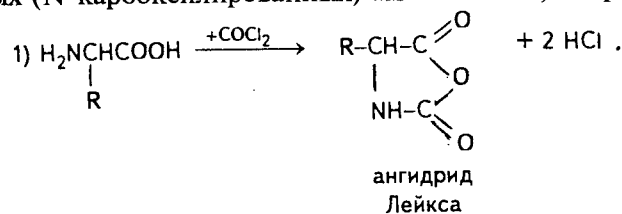
### Классический синтез

Этот метод тоже позволяет синтезировать ди-, три- и тетрамеры. Он основан на использовании замещенных хлорангидридов муравьиной кислоты, например:

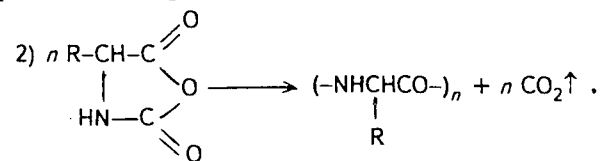


### Полимеризация ангидридов Лейкса

Ангидриды Лейкса могут быть получены на основе гидроксамовых (N-карбоксилированных) аминокислот, например:



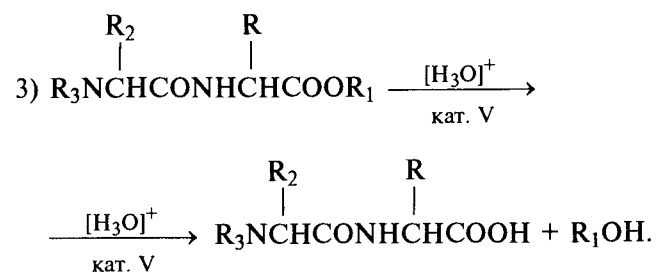
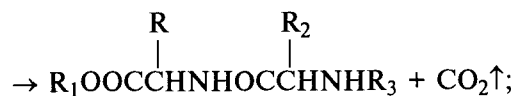
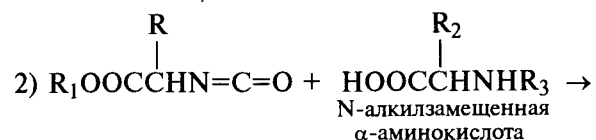
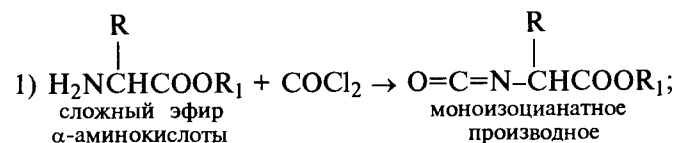
Эта реакция протекает по цепному механизму через стадию образования бирадикальных частиц:



В результате такого синтеза могут быть получены либо гомо-, либо гетерополипептиды со статистическим расположением звеньев в макромолекуле.

### Синтез Гольдшмидта

В этом варианте получения полипептидов используются реакции изоцианатов:



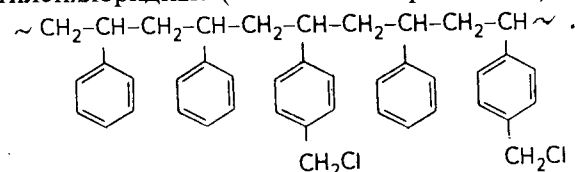
Описанные процессы синтеза полипептидов очень трудоемки и практически исключают возможность получения достаточно высокомолекулярных полипептидов с заданной первичной структурой.

**Задача.** Выход целевого продукта на каждой ступени синтеза полипептида в лучшем случае составляет 90%. Следовательно, при проведении классического варианта синтеза максимальный выход дипептида не превышает  $0,9^4 = 0,6561$ , т. е. будет около 65–66%. Какое количество исходных веществ необходимо использовать, чтобы получить 1 г полипептида с СП = 100?

**Решение.** При синтезе полипептида, содержащего 100 аминокислотных звеньев, максимально можно добиться не более  $(0,9^{100} \cdot 100)\% = 0,003\%$ -го (т.е. чрезвычайно малого) выхода целевого продукта. Таким образом, для получения только 1 г полипептида с СП = 100 необходимо переработать не менее  $1 \cdot 10^{-3} / 3 \cdot 10^{-5} = 33$  кг исходных аминокислот.

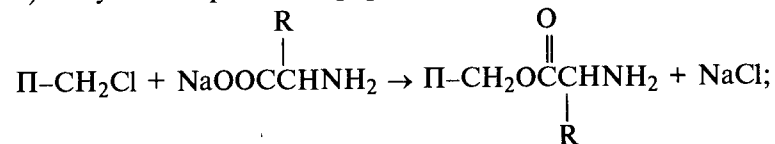
### Автоматический твердофазный синтез полипептидов (АТФСП)

Процесс АТФСП (синтез Меррифилда) проводится с использованием в качестве матрицы, на которой осуществляется синтез, полистирола, 1% (мол.) арильных групп в котором содержат метилхлоридные (или метилбромидные)  $\alpha$ -заместители:

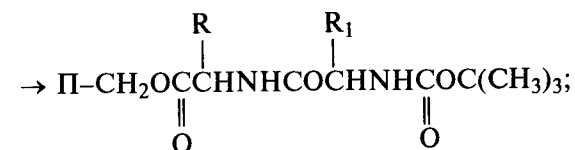
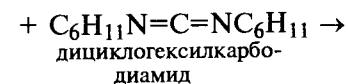
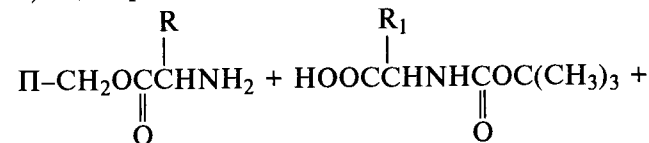


В дальнейшем эта матричная цепь будет обозначаться как (П-CH<sub>2</sub>Cl).

Схематически этот процесс описывается следующим образом:

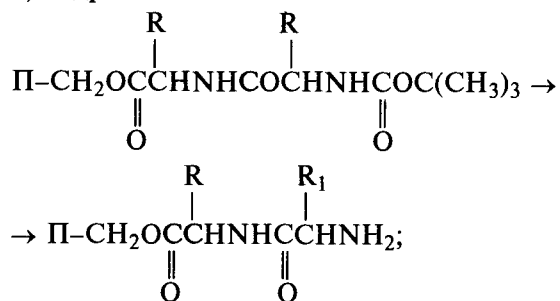


2) ацилирование концевой NH<sub>2</sub>-группы





3) гидролиз



4) ацилирование концевой NH<sub>2</sub>-группы аналогично п. 2.

Ни на одной из стадий процесса синтеза не требуется выделения растущей полипептидной цепи. Присоединение каждого последующего аминокислотного звена осуществляется путем замены соответствующего ацилирующего агента. Этот процесс может быть автоматизирован.

После завершения синтеза получают полистирол с привитыми полипептидными цепями заданного состава. Такой привитой сополимер обрабатывают смесью F<sub>3</sub>CCOOH и HBr, что приводит к отщеплению синтезированного полипептида, выделению изобутилена и CO<sub>2</sub>, а также к регенерации матричного полимера. Этот процесс синтеза автоматизирован, и современные аминокислотные синтезаторы могут присоединить к растущей полипептидной цепи до 6 аминокислотных звеньев в сутки.

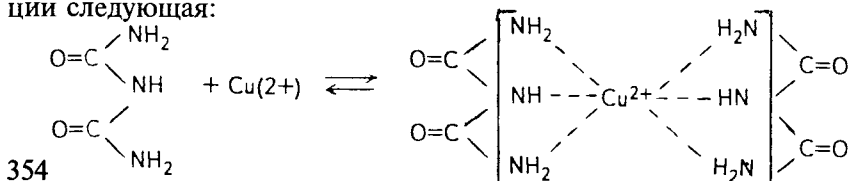
### 6.3.7. Качественные реакции белков

Для идентификации белков, в том числе и фибриллярных, используется ряд специфических реакций, позволяющих оценить содержание в полимерном субстрате как амидных связей, так и различных радикалов у C<sub>α</sub>-атомов аминокислотных звеньев.

#### Биуретовая реакция

Эта реакция используется для доказательства присутствия в молекуле вещества не менее двух амидных групп.

Известно, что амид аллофановой кислоты, биурет NH<sub>2</sub>CONHCONH<sub>2</sub> в щелочной среде дает с солями Cu (2+) интенсивное пурпурно-розовое окрашивание. Схема этой реакции следующая:



Окраска углубляется при возрастании числа пептидных связей: полипептиды обычно вызывают сине-фиолетовое окрашивание реакционной среды.

#### Ксантопротеиновая реакция

Эта реакция используется для доказательства присутствия в макромолекуле белка звеньев Phe, Tug, Try.

При обработке белка концентрированной азотной кислотой происходит окрашивание препарата в желтый цвет, обусловленный образованием соответствующих ароматических нитропроизводных. Последующая обработка его водным раствором аммиака или щелочи вызывает появление оранжевой окраски.

#### Реакция Адамовича – Коуля (Шульца – Распайля)

Эта реакция используется для идентификации звеньев Tгу в полипептидных цепях.

При добавлении к раствору белка глиоксиловой кислоты O=CHCOOH в присутствии концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> происходит интенсивное окрашивание реакционной среды в сине-фиолетовый цвет, а в присутствии ледяной кислоты CH<sub>3</sub>COOH – в вишневый.

#### Реакция Миллона

Эта реакция используется для доказательства присутствия в макромолекуле белка звеньев Tгу.

При кипячении белка с раствором HgNO<sub>3</sub> в присутствии азотной кислоты образуется красно-коричневый осадок.

#### Реакция Паули

Эта реакция используется для идентификации звеньев Tгу и His в макромолекуле белка.

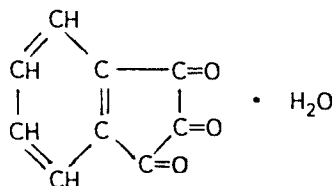
При добавлении к дисперсии (или раствору) белка диазобензолсульфокислоты в щелочной среде появляется красное окрашивание, переходящее при подкислении в желто-красное.

Окрашивание реакционной смеси происходит в результате реакции азосочетания, приводящей к образованию молекулы красителя, химически присоединенной к полипептидной цепи.

### Нингидриновая реакция

Эта реакция используется для количественного определения аминокислот колориметрическим методом.

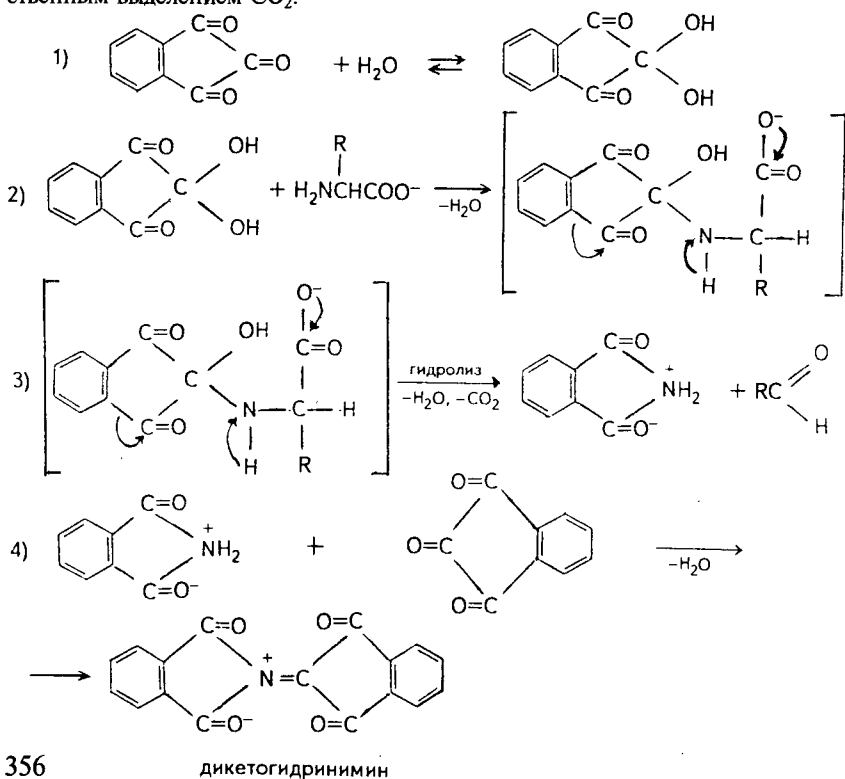
При кипячении водных растворов (или дисперсий) белка с трикетогидринденгидратом (нингидрином)



происходит их окрашивание в красивый синий цвет.

**Вопрос.** Какие реакции протекают при взаимодействии нингидрина с белком?

**Ответ.** Нингидрин является сильным окислителем. При действии нингидрина на  $\text{NH}_2$ -содержащие заместители при  $\text{C}_\alpha$ -атомах полипептидной цепи, а также на концевые  $\text{NH}_2$ -группы происходит процесс дезаминирования с превращением в соответствующий альдегид. Эта реакция сопровождается количественным выделением  $\text{CO}_2$ :



Образующееся аминопроизводное нингидрина взаимодействует с другой молекулой нингидрина, образуя дикетогидринимин (пурпур Рухемана).

Нингидрин может реагировать также с группой  $\begin{matrix} \text{HN} \\ | \\ \text{C}-\text{NH}- \\ | \\ \text{H}_2\text{N} \end{matrix}$  бокового ра-

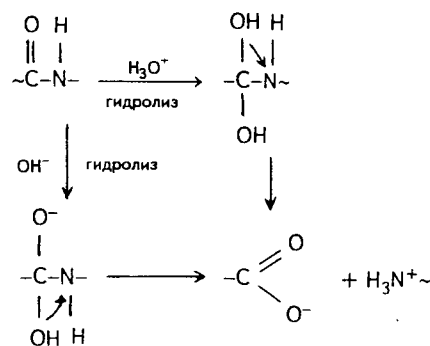
дикала Arg. Кроме того, он способен окислять HS-группу Cys и регенерировать связи  $-\text{S}-\text{S}-$  в белковом субстрате.

### 6.3.8. Химические реакции полипептидов

Полипептиды, являющиеся стереорегулярными сополимерами, способны, аналогично другим гетероцепным полимерам, как к реакциям деполимеризации (гидролитической деструкции), так и к разнообразным полимераналогичным превращениям. Специфичность строения макромолекул белков обуславливает возможность протекания сопряженных процессов деструкции цепей и полимераналогичных превращений. Кинетика химических реакций в белках определяется не только реакционной способностью тех или иных функциональных групп, но и всеми структурными уровнями полимерного субстрата.

#### Гидролитическая деструкция

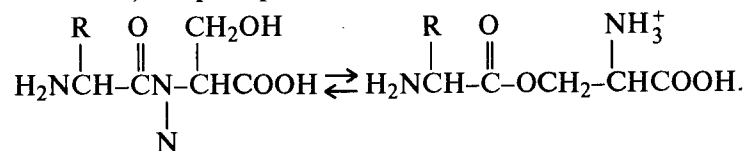
Полипептиды под действием кислотных и щелочных агентов способны к гидролитической деструкции. Гидролиз белков кипящими растворами разбавленных кислот ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) приводит к практически полному (до 96–98%) распаду полимерного субстрата на элементарные аминокислоты:



Процесс гидролитической деструкции протекает стохастически в такой последовательности:

белок  $\rightarrow$  альбумин  $\rightarrow$  пептон  $\rightarrow$  полипептид  $\rightarrow$   
 $\rightarrow$  олигопептиды  $\rightarrow$  дипептиды  $\rightarrow$  аминокислота.

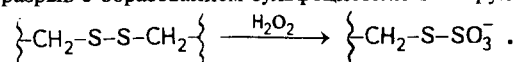
Заключительная стадия процесса "дипептид → аминокислота" в некоторых случаях реализуется с трудом, что обусловлено возможностью изменения химической природы аминокислотных звеньев, например:



Наиболее подверженными гидролитическому распаду оказываются пептидные связи у Ser и Thr.

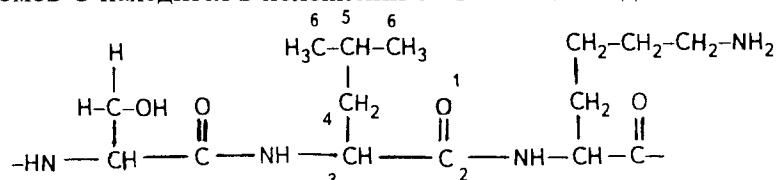
**Вопрос.** Скорость гидролиза кератина возрастает, если подвергнуть шерсть обработке пероксидом водорода. Какова причина этого явления?

**Ответ.** Состав белка кератина характеризуется сравнительно высоким содержанием цистина, Cys-Scy (до 8-12%). При воздействии на меж- и внутримолекулярные дисульфидные связи  $\text{H}_2\text{O}_2$  или другого окислителя происходит их разрыв с образованием сульфоцистеиновых групп:



Эти группы способны интенсивно гидратироваться, что приводит к значительному набуханию полимерного субстрата в реакционной среде, облегчая доступ гидролизующего агента к связям  $-\text{CONH}-$ , ускоряя тем самым гидролитический распад белка.

Оценка стабильности пептидных связей по отношению к гидролитическому воздействию может быть проведена известным в органической химии "правилом шести", сущность которого заключается в том, что стерический (экранирующий) эффект заместителей проявляется тем отчетливее, чем больше атомов С находится в положении 6 относительно двойной связи:



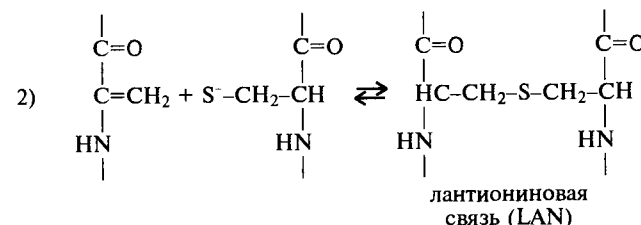
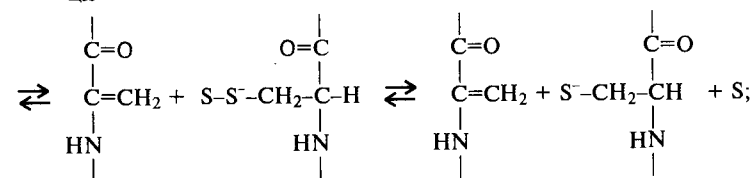
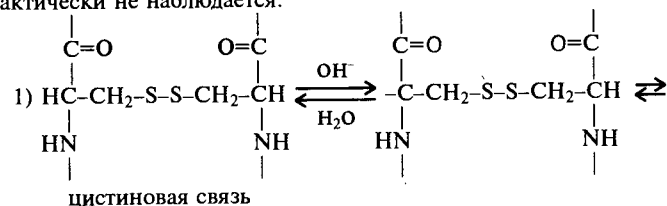
Действительно, полипептидная цепь  $-\text{Ala}-\text{Leu}-\text{Lys}-$  под влиянием гидролизующих агентов будет преимущественно разрушаться по связи Ala-Leu.

Следует отметить, что при достаточно жестких гидролитических обработках некоторые боковые радикалы претерпевают глубокие химические изменения. Так, при длительном нагревании белка в 6 н. растворе  $\text{HCl}$  при  $110^\circ\text{C}$  разрушаются Trp, Cys, Thr. Еще большие изменения полимерного субстрата происходят в результате щелочного гидролиза. Так, при нагревании бел-

ка в 0,1 н. растворе  $\text{NaOH}$  при  $100^\circ\text{C}$  разрушаются Arg, Thr, Cys.

**Вопрос.** Для укрепления человеческих волос часто используют реакции превращения цистиновой (дисульфидной) связи в лантиониновую. Каков механизм превращения? Как изменяется строение макромолекулы белка?

**Ответ.** Под влиянием щелочных обработок при повышенной температуре происходит распад дисульфидных связей в полимерном субстрате кератина – основного белка человеческого волоса, при этом деструкции полимерной цепи практически не наблюдается:



Таким образом, при щелочном гидролизе может происходить не только деструкция полимерной цепи, но и изменение первичной структуры белка, о чем свидетельствуют данные, приведенные на рис. 6.11.

При кислотном гидролизе в оптимальных условиях происходит исчерпывающий распад полипептидной цепи до элементарных аминокислот.

Процессам гидролиза белков предшествует гидратация, вызывающая их набухание и растворение. Гидратация ионизированных групп полимерного субстрата обусловлена ориентацией диполей молекул воды в электрическом поле ионизированной группы ( $-\text{COO}^-$ ;  $-\text{NH}_3^+$  и др.), а гидратация полярных заместителей – ориентацией молекул воды в результате образования водородных связей. Молекулы гидратно-связанной белком воды можно представить в виде монослоя вокруг ионизированных и полярных групп полипептида, в то время как гидрофобные ра-

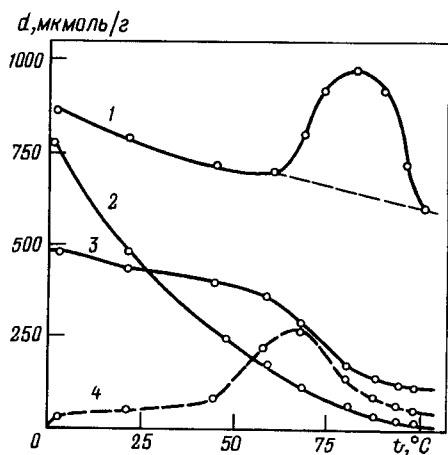


Рис. 6.11. Изменение аминокислотного состава кератина после омыления 0,1 н. раствором NaOH в течение 1 ч при различных температурах ( $d$  – содержание аминокислотных звеньев). Содержание связей: 1 – Ser; 2 – Cys; 3 – Thr; 4 – LAN

дикалы остаются свободными от воды, реализуя эффекты “гидрофобных взаимодействий”. Таким образом, топография гидратного слоя на макромолекуле белка выражается рядом своеобразных “островков”. Обычно количество связываемой белком воды составляет 15–35% (масс.). Ориентация диполей воды в результате взаимодействия с полипептидами приводит к уменьшению энтропии системы  $\Delta S^\Gamma$ . Термодинамические характеристики процесса гидратации некоторых фибриллярных белков приведены в табл. 6.9.

При дальнейшем увеличении содержания воды наблюдается более интенсивное возрастание значений  $\Delta G^\Gamma$ , нежели  $\Delta H^\Gamma$ , что свидетельствует об увеличении  $\Delta G^\Gamma$  системы.

Таким образом, различная доступность связей  $\sim\text{CONH}$  гидролитическому распаду определяется преимущественно особенностями первичной структуры макромолекулы. Это явление позволяет решать задачи выбора специфических деструктурирующих реагентов, способных селективно разрывать пептидные связи между определенными аминокислотными звеньями. Наиболее подходящими в этом отношении являются гидролитические ферменты. Например, фермент трипсин разрывает связь  $\sim\text{CONH}$  практически исключительно между Arg и Lys. Другой фермент, химотрипсин, разрывает пептидные связи преимущественно между звеньями, имеющими ароматические ядра (например, между Tug и Phe).

Таблица 6.9. Термодинамические свойства системы фибриллярный белок – вода, отнесенные к 298 К (в кДж/основомоль)

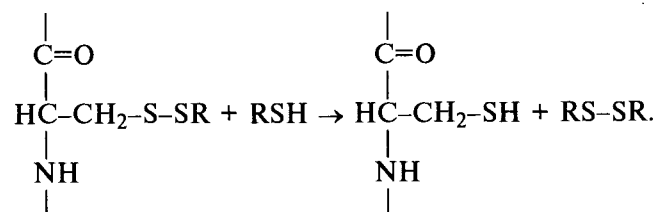
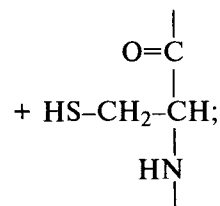
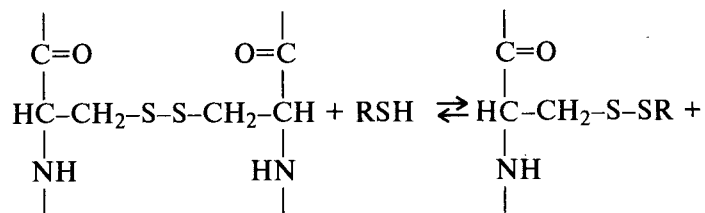
Белок	$-\Delta G^\Gamma$	$-\Delta H^\Gamma$	$-\Delta S^\Gamma$	Белок	$-\Delta G^\Gamma$	$-\Delta H^\Gamma$	$-\Delta S^\Gamma$
Фиброин	2748	5336	2588	Коллаген	6614	15117	8413
Кератин	4073	7948	3875				

### Реакции с восстановителями

Эта группа реакций относится в основном к превращениям связей HS– и –S–S– в полимерном субстрате при воздействии на белки различных восстановителей. Они используются для увеличения растворимости полипептида, а также как промежуточный этап в процессах регулирования формоустойчивости белковых волокнистых материалов.

### Реакции с тиоспиртами

Взаимодействие CuS–SCu-связей с тиолами заключается в реализации следующих реакций, протекающих с образованием смешанных дисульфидов как промежуточных продуктов:

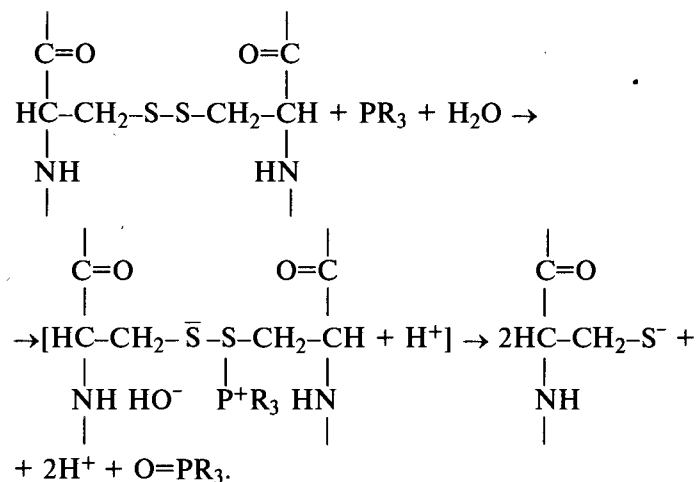


**Вопрос.** Для повышения формоустойчивости чистошерстяных тканей применяется опрыскивание их водным раствором тиогликолята аммония с последующим пропариванием материала под прессом. Какие химические процессы протекают при таких обработках?

**Ответ.** Под влиянием восстановителя происходит разрушение межцепных связей –S–S– с образованием HS-групп Cys и последующим образованием более стабильных лантанионинных связей.

### Реакция с фосфинами

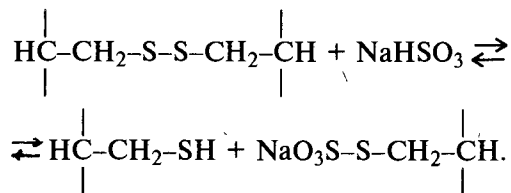
Восстановление дисульфидных связей под влиянием трибутил-фосфина протекает по схеме:



Эта реакция, проводимая в растворе NaI, может использоваться для растворения фибриллярных белков.

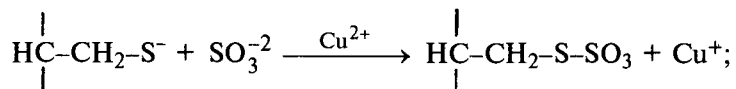
### Реакции с сульфитами

Эти реакции широко используются при технологических обработках фибриллярных белков:

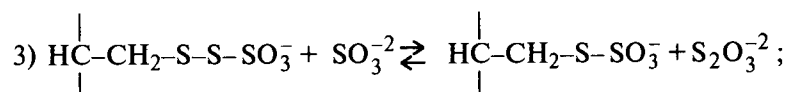
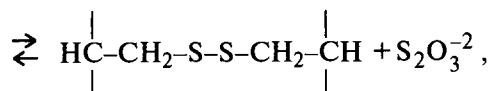
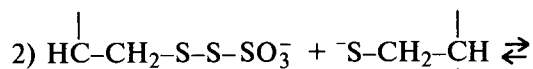
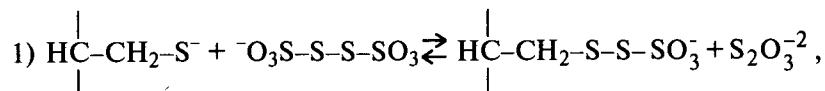


Максимальная скорость такой реакции достигается при pH 4.6. В присутствии некоторых окислителей все цистиновые группы полимерного субстрата превращаются в S-сульфоцистеиновые, например:

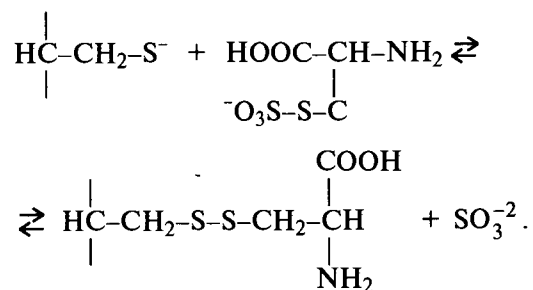
в присутствии  $\text{Cu}^{2+}$  -



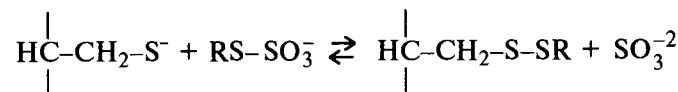
в присутствии тетратионата -



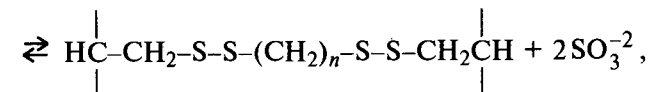
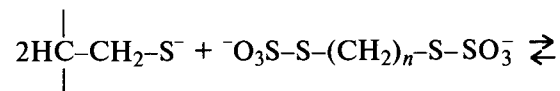
в присутствии S-сульфоцистеина -



Аналогичные реакции протекают в полимерном субстрате белков при действии на них солей Бунте, т. е. S-алкилтиосульфатов. Эти соединения образуют с сульфгидрильными группами Cys смешанные дисульфиды:



или



где  $n = 2-4$ .

**Вопрос.** Для повышения блеска, мягкости и шелковистости волос при их "химической завивке" после обработки тиогликолятом аммония волосы обрабатывают 2%-м раствором 1,2-этан-бис-тиосульфата. Какие процессы при этом происходят?

**Ответ.** Под влиянием тиогликолята аммония связь -S-S- кератина разрывается с образованием групп -SH. Последующая обработка волос раствором 1,2-этан-бис-тиосульфата (солью Бунте с  $n = 2$ ) обеспечивает необходимый эстетический эффект завивки.

#### Реакция с гидридами

Под влиянием гидридов металлов (например,  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{LiAlH}_4$  и др.) происходит восстановление COOH-групп до OH-групп: звенья Asp, Glu превращаются в соответствующие OH-аминокислотные остатки.

#### Реакции с окислителями

Многие боковые радикалы аминокислотных звеньев белков (тиол, дисульфид, тиоэфир, имидазол, фенилиндол) способны окисляться, причем механизмы химических превращений, происходящих в результате этих реакций, весьма разнообразны.

#### Реакции с пероксидом водорода и неорганическими перкислотами

При обработке белков пероксидом водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  последний реагирует преимущественно с  $\text{CuS-SyC}$ , Cys и Met. В присутствии переходных металлов окислению могут подвергаться также боковые заместители Tгу, Tуг и др. Одновременно ускоряются процессы гидролитической деструкции полипептидных цепей: фиброин и кератин полностью растворяются (с деструкцией) в 3%-м растворе  $\text{H}_2\text{O}_2$  при  $60^\circ\text{C}$  в течение трех дней.

**Вопрос.** Волосы, отбеленные пероксидом водорода, значительно хуже поддаются окрашиванию, чем не подвергавшиеся такой обработке. Объясните причину этого явления.

**Ответ.** При обесцвечивании волос (обычно при комнатной температуре 3-6%-ми растворами  $\text{H}_2\text{O}_2$  при pH 9-11 в течение 15-60 мин) происходит, кроме разрушения красящего пигмента волос меланина, разрушение примерно 1/3 всех дисульфидных связей кератина. Единственным устойчивым производным оказываются -HC-SH<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>-остатки. Очевидно, что прочной фиксации молекул красителя на этих группах происходить не может.

Под влиянием других неорганических пероксидов (персульфатов, перкарбонатов, перборатов и пр.) также происходит как окислительное разрушение некоторых полярных боковых заместителей аминокислотных звеньев, так и частичная деструкция полипептидной цепи.

При образовании глицильных свободнорадикальных групп -OC-S\*H-NH- механизм реакции практически не изме-

няется. По этим активным центрам возможна "прививка" виниловых мономеров, приводящая к получению модифицированного белка.

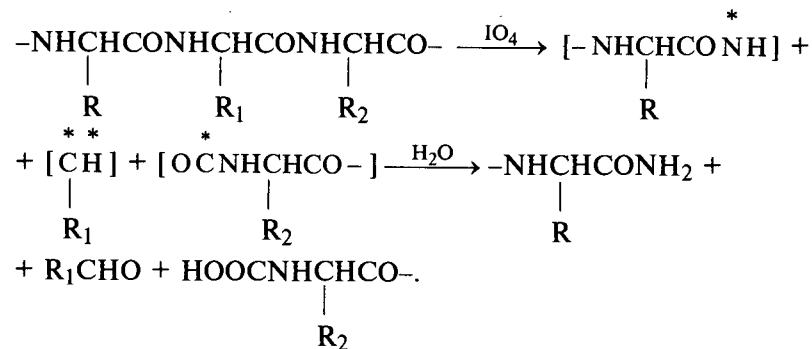
Под влиянием пероксидов содержание в полимерном субстрате звеньев Cys, Met, Lis, Arg, His снижается.

#### Реакции с перманганатом калия

Эти реакции часто используются при обработке кератиновых материалов (шерсти, волос). При pH > 7 происходит преимущественное окисление боковых заместителей Tгу. В кислой среде при комнатной температуре разрушаются преимущественно связи -S-S-.

#### Реакции с периодной кислотой

При воздействии на полипептид периодной кислоты происходит преимущественно его деструкция по свободнорадикальному механизму:



N-карбоксилированное производное затем декарбоксилируется с выделением  $\text{CO}_2$ , а образовавшиеся альдегиды, взаимодействуя с  $\text{NH}_2$ -группами, дают различные шиффовы основания (>C=N-производные).

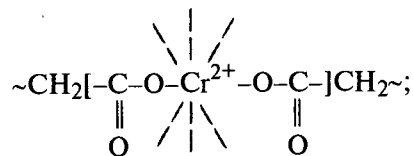
#### Реакции с хроматами и бихроматами

Соединения  $\text{Cr}^{6+}$  давно используются для крашения шерсти. Взаимодействие этого окислителя с кератином может быть представлено следующим образом.

При комнатной температуре происходит солеобразование в результате ассоциации положительно заряженных боковых заместителей у Lys, Arg и His. При нагревании интенсифицируются окислительно-восстановительные процессы, сопровож-

дающие переход  $\text{Cr}^{6+}$  в  $\text{Cr}^{3+}$ . При  $100^\circ\text{C}$  этот комплекс реакций протекает в 4 стадии:

- 1) восстановление  $\text{Cr}^{6+}$  до  $\text{Cr}^{4+}$  при окислении части боковых радикалов  $\text{Cys}$ ;
- 2) восстановление  $\text{Cr}^{4+}$  до  $\text{Cr}^{2+}$  при окислении боковых радикалов  $\text{Cys}$  и  $\text{Tyr}$ ;
- 3) образование хромополимерного комплекса типа хелатов

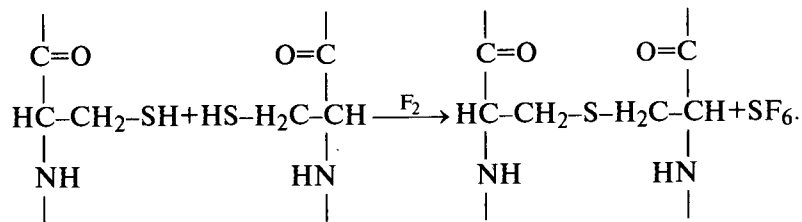


- 4) окисление этого комплекса до  $\text{Cr}^{3+}$ .

При последующем взаимодействии комплекса "кератин -  $\text{Cr}^{3+}$ " с комплексообразующими красителями возникают достаточно прочные смешанные хелатоподобные образования "кератин -  $\text{Cr}^{3+}$  - краситель", обеспечивающие необходимую устойчивость окрашенного текстильного материала к водно-тепловым обработкам (стирке и пр.).

#### Реакции с галогенами

Обработка кератина фтором позволяет придать шерстяным тканям безусадочность. Реакция протекает с образованием лантиониновой связи по следующей схеме:

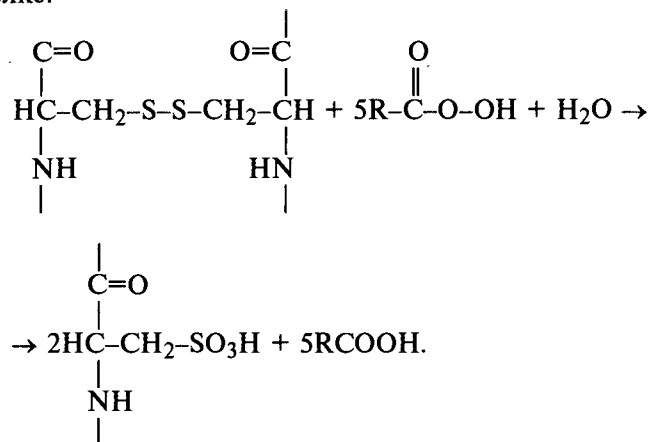


При действии на кератин  $\text{Cl}_2$  происходят предпочтительные реакции с  $\text{Tyr}$  и  $\text{Cys}$ . В присутствии воды все звенья  $\text{Cys}$  превращаются в остатки цистеиновой кислоты. Возможно также образование лантиониновых поперечных связей, придающих текстильным материалам безусадочность. Хлорирование шерсти широко применяется на практике.

Взаимодействие кератина с  $\text{Br}_2$  протекает аналогично.

#### Реакции с органическими пероксидами и перкислотами

Органические пероксиды и гидропероксиды являются наиболее специфическими реагентами на присутствие связей  $-\text{S}-\text{S}-$  в белке:



При действии перуксусной (или пермуравьиной) кислоты на кератин в реакцию вступают только боковые радикалы  $\text{Tyr}$ ,  $\text{Met}$  и  $\text{Cys}$ , причем  $\text{Cys}$  количественно окисляется до цистеиновой кислоты, но пептидная связь при этом практически не затрагивается.

Эта реакция используется для оценки количественного изменения содержания цистиновых связей при различных химических превращениях белка.

#### Реакции ацилирования

Реагенты, используемые для ацилирования белков, существенно различаются по структуре и реакционной способности. Эти реакции протекают по механизму нуклеофильного замещения.

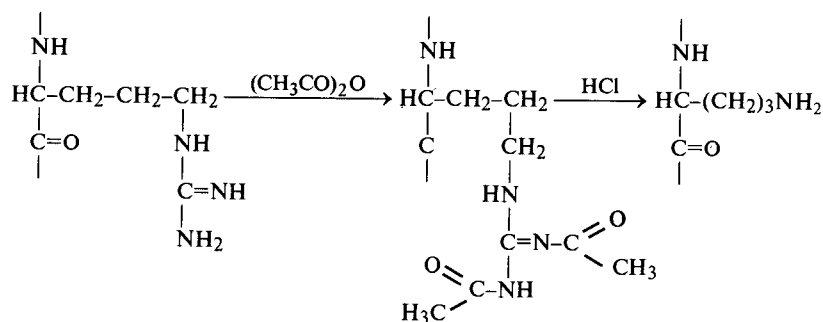
Нуклеофильные заместители наиболее эффективны в своей непротонированной форме (например,  $\text{RNH}_2$ ,  $\text{AgO}^-$ ,  $\text{RS}^-$ ).

Селективность реакции ацилирования возрастает, если использовать реакционноспособный ацилирующий агент при относительно низком pH или малореакционный - при высоком pH.

Смесь уксусной кислоты и уксусного ангидрида количественно ацетирует  $\text{NH}_2$ -группы  $\text{Lys}$ .

**Вопрос.** Объясните причину окрашивания белой шерсти в оранжево-бурый цвет при ее ацилировании.

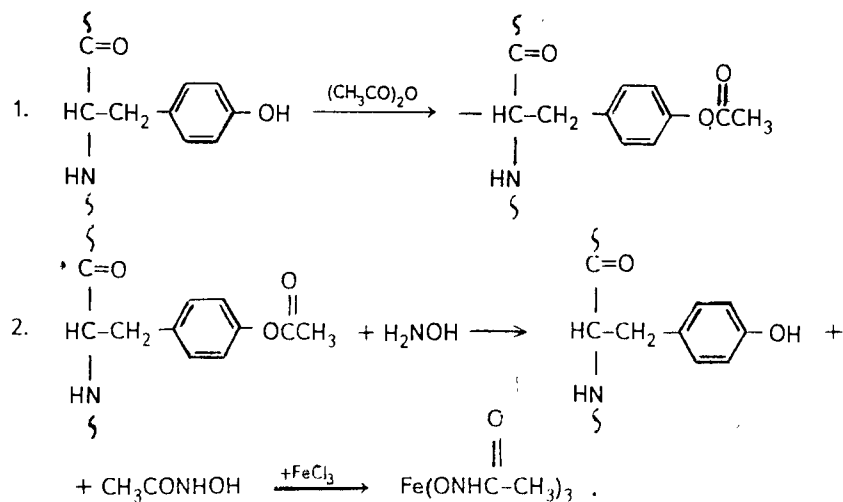
*Ответ.* В состав молекулы кератина входит значительное количество звеньев Arg. При действии на кератин смеси уксусной кислоты и уксусного ангидрида (особенно в присутствии небольших количеств H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) может происходить образование звеньев окрашенного орнитина по схеме



Ацилирование может проходить по NH<sub>2</sub>- и OH-группам полимерного субстрата.

**Вопрос.** Как отличить процесс O- и N-ацилирования полипептида белка?

*Ответ.* Процесс O-ацилирования белка можно идентифицировать тем, что при ацилировании по OH-группам Ser или Thr образуется производное, легко взаимодействующее с гидроксилами при pH > 7. Возможна следующая схема реакций:

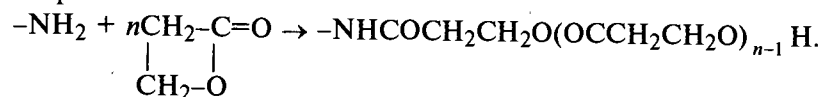


Выделяющийся в результате реакции N-оксиацетамид (ацетогидроксамовая кислота) в присутствии FeCl<sub>3</sub> дает пурпурное окрашивание.

При действии на фибриллярные белки хлорангидридов кислот протекают реакции ацилирования как по OH-, так и NH<sub>2</sub>-

группам, а при обработке полными хлорангидридами дикарбоновых кислот легко образуются межцепные алкильные или арильные связи.

Интересные текстильно-технологические эффекты (повышение блеска, мягкости, белизны) достигаются при обработке различных белковых волокон лактонами, например β-пропиолактоном. При этом реагируют функциональные группы Met, Ser, Glu, Thr, Cys с раскрытием лактонового кольца, например:



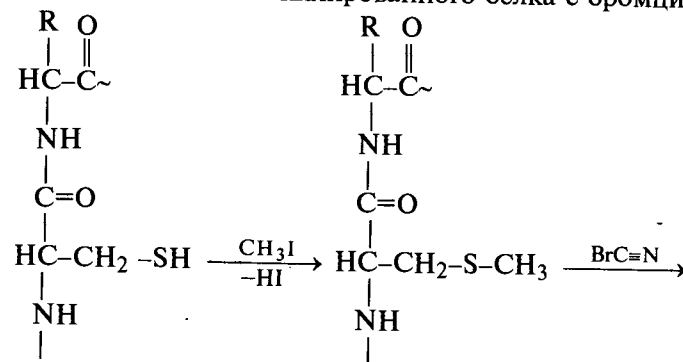
Таким образом удается осуществить "прививку" к макромолекуле полипептида полиэфирной цепочки.

#### Реакции алкилирования

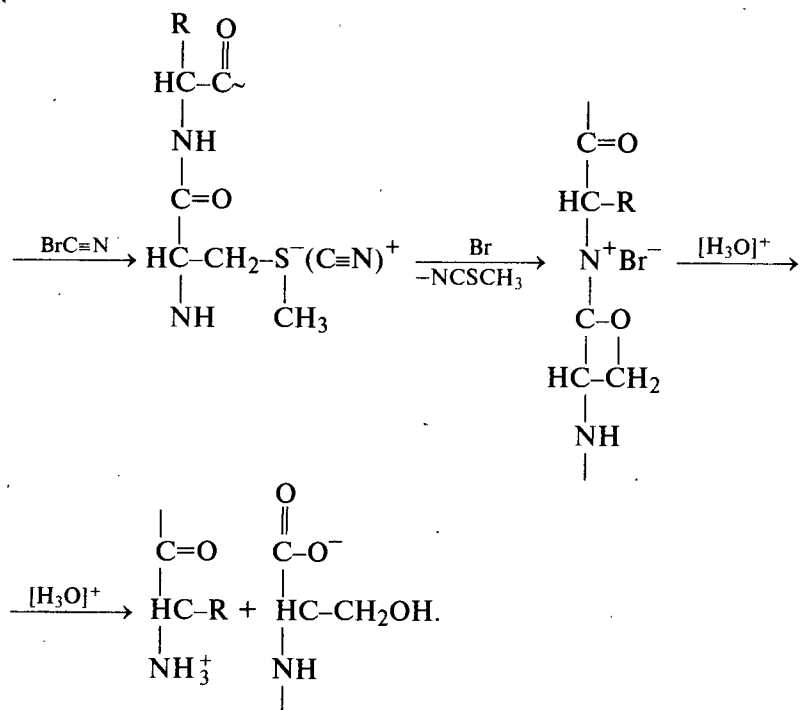
Взаимодействие фибриллярных белков с галоидзамещенными кислотами ослабляется в ряду I > Br > Cl > F.

Иод-, бром- и хлорататы натрия легко взаимодействуют с сульфгидрильными, аминными, имидазольными группами полимерного субстрата с образованием соответствующих карбоксиметильных производных. Так, S-карбоксиметилирование белков в растворе иодуксусной кислоты происходит очень быстро и специфично. Реакции алкилирования иодистым метилом или дибромэтиленом протекают медленнее, нежели с иодуксусной кислотой, и реализуются преимущественно на -SH- и NH<sub>2</sub>-группах белка. В некоторых случаях возможен также деструктивный распад полимерной цепи.

Специфичной для разрыва пептидных связей является реакция взаимодействия алкилированного белка с бромцианом:





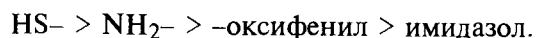


Для модификации фибриллярных белков используются реакции эпексидирования (например, с эпихлоргидрином), а также обработка бромэтиламином при pH > 7.

Эффективно реализуются синтезы, аналогичные реакции Михаэля, т. е. взаимодействие по SH-, OH- и NH<sub>2</sub>-группам с CH<sub>2</sub>-CHR с образованием соответствующих этоксильных производных.

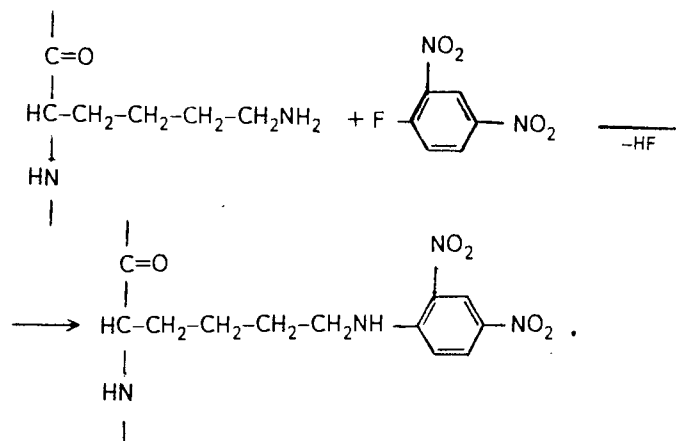
#### Реакции арилирования

Реакционная способность арилирующих агентов изменяется в ряду производных: I > Br = Cl > SO<sub>3</sub>H. Ряд нуклеофильности заместителей в боковых аминокислотных звеньях следующий:



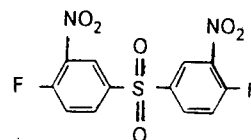
#### Реакции с фторарилами

При взаимодействии с NH<sub>2</sub>- или OH-группами полимерного субстрата 1-фтор-2, 4-динитробензола (ФДНБ; реактив Сэнгера) образуются соединения ярко-желтого цвета:



Эти арильные производные не распадаются при гидролизе белков, что облегчает их идентификацию.

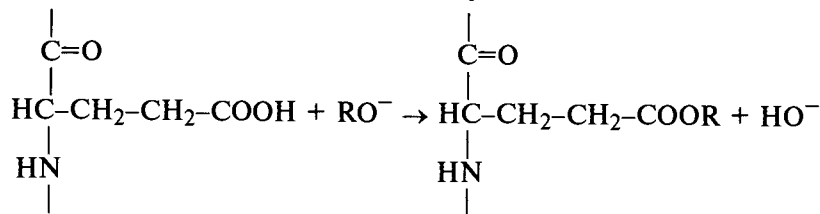
Обработка белка бифункциональными арильными соединениями (например, 4, 4'-дифтор-3, 3'-динитродифенилсульфатом)



приводит к сшиванию полипептидных цепей преимущественно по Lys- и Tug-звеньям.

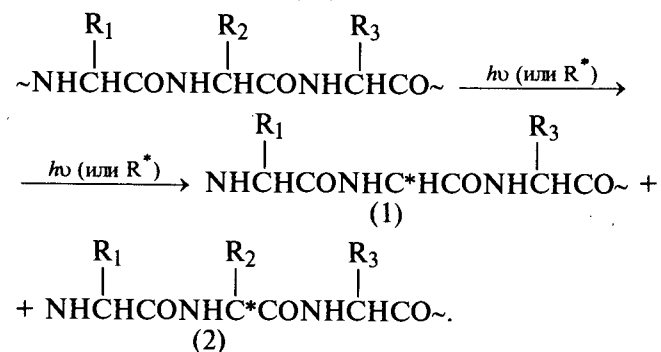
#### Этерификация карбоксильных групп

Общая схема реакций этого типа следующая:

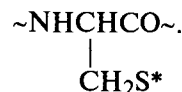




зается в основном по схеме



Локализация свободнорадикальных центров на глицильных остатках (1) более вероятна. Если в макромолекуле белка присутствуют большие количества серосодержащих звеньев (Met, Cys), то образование свободнорадикальных центров возможно также в виде



**Вопрос.** Крашение шерсти осуществляется с помощью различных ионогенных красителей, образующих с полимерным субстратом солевые, координационные и другие аналогичные связи. Эффекты прочного крашения шерсти можно реализовать, используя различные "активные" красители, содержащие моно-, дихлортриазиную или винилсульфовую группы. При обработке шерсти неионогенными (дисперсными) красителями никакой фиксации их на полимерном субстрате не происходит. Вместе с тем при  $\gamma$ -радиационной обработке шерсти, окрашенной Дисперсным сине-зеленым, дозами до 1 Мрад значительная часть сорбированного красителя оказывается прочно фиксированной в волокне. Какова причина этого явления?

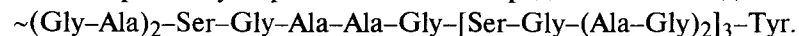
**Ответ.** При обработке шерсти в водной среде при pH 4-5 красильным раствором, содержащим краситель Дисперсный сине-зеленый, являющийся производным антрахинона, происходит сорбция красящего вещества полимерным субстратом. Под влиянием последующей  $\gamma$ -радиационной обработки на макромолекуле кератина генерируются свободнорадикальные центры, преимущественно глицильные  $\sim \text{NHCHCO} \sim$  или цистильные  $\sim \text{NHCH}(\text{CH}_2\text{S}^*)\text{CO} \sim$ . Одновременно на частицах красителя, содержащего  $\sim \text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ -группы, также образуются свободнорадикальные центры преимущественно с локализацией неспаренного электрона на N-вицинальных C-атомах, т. е.  $\sim \text{NHCH}^*\text{CH}_2\text{OH}$ .

Последующая рекомбинация этих различных свободнорадикальных частиц приводит к возникновению между ними ковалентной связи. Это обуславливает фиксацию красителя в волокне и достижение тем самым эффекта прочного крашения.

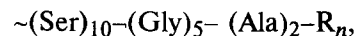
### 6.3.9. Фиброин и серицин

Фиброин и серицин являются фибриллярными белками, составляющими полимерную основу натурального шелка.

Первичная структура этих белков варьируется в определенных пределах и зависит от природы шелкопряда, диеты, сроков выкармливания шелколических червей и других биологических факторов (см. табл. 6.8). Наибольшую массовую долю в макромолекуле фиброина занимают звенья Gly, Ala, Tyr, Ser. Кроме того, в его состав входит небольшое количество (<1%) звеньев Cys. Полипептидные цепи фиброина включают гидрофильные и гидрофобные аминокислотные звенья в соотношении 6,3:1. Последовательность аминокислотных звеньев в кристаллических областях полимерного субстрата может быть представлена в виде



Для упорядоченных (кристаллических) участков серицина первичная структура описывается статистическим распределением звеньев в виде



где  $R_n = \text{Tre, Val, Zys}$  и др. (см. табл. 6.7).

Четкие различия в химических и физико-химических свойствах фиброина и серицина отсутствуют. Фиброин имеет  $\bar{M}_w = (2,5 \div 3,8) \cdot 10^5$ , а серицин  $- 1,6 \cdot 10^4 \div 3,1 \cdot 10^5$ . Макромолекулы фиброина и серицина характеризуются конформационной неоднородностью: полимерная цепь может последовательно включать  $\alpha$ -спиральные и  $\beta$ -структурные участки, причем их соотношение определяется наличием воды. В условиях высокой подвижности макромолекул (в растворе, в набухшем состоянии) возможны обратимые конформационные переходы  $\alpha$ -спираль  $\rightleftharpoons$  клубок  $\rightleftharpoons$   $\beta$ -структура.  $\alpha$ -Спираль построена из повторяющихся аминокислотных звеньев, отличающихся боковыми заместителями. Линейное расстояние вдоль оси спирали между двумя одно-

родными атомами (шаг спирали) составляет 1,5 Å. Угол между перпендикуляром к оси спирали и плоскостью, занимаемой аминокислотными звеньями, равен 26°. Один виток спирали включает 3,6 аминокислотных остатка. Это соответствует ли-

нейному расстоянию вдоль оси спирали, равному 5,4 Å.

При приложении сдвигового поля (в процессе течения), а также при удалении влаги происходит преимущественное образование складчатых  $\beta$ -структур.

Третичная структура фиброина в твердом состоянии формируется на основании параллельно упакованных ленточных  $\beta$ -структур с параллельно и антипараллельно уложенными растянутыми полипептидными цепями (см. рис. 6.10).

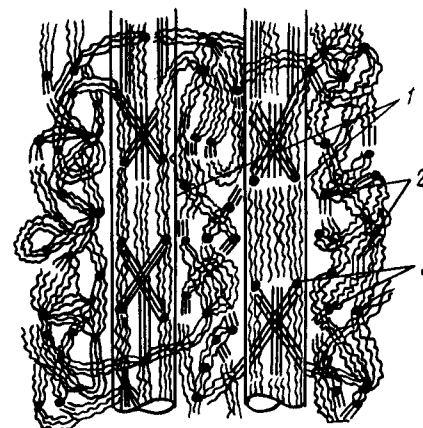
Расстояние между этими слоями соответствует 3,5–3,85 Å. Полипептидные цепи связаны между собой интенсивными межмолекулярными связями как в каждой ленте, так и между соседними плоскостями. Эти ленты скручены в плоскую спираль, которая в свою очередь является элементом структуры фиброинового стержня натурального шелка.

Натуральный шелк представляет собой нить, полученную размоткой коконов шелкопряда в условиях интенсивного набухания при гидротермических обработках. Получаемая таким образом нить характеризуется сложным морфологическим строением: два фиброиновых стержня соединяются в единую нить с помощью серициновой прослойки. После дополнительного удаления серицина до содержания его 20–25% коконная нить превращается в шелк-сырец, а при более глубокой отмывке (до 4–5%) – в натуральный шелк. В зависимости от своих функций (формирования армирующей основы шелка – фиброиновых стержней или обеспечения связи между ними) полипептидные цепи имеют первичную структуру, включающую большее (в фиброине) или меньшее (в серицине) количество гидрофобных аминокислотных звеньев, но четкое различие между этими белками отсутствует (рис.6.12). Связь между ними обеспечивается проходными цепями, дисульфидными и сложноэфирными мостиками, межмолекулярными водородными связями, а также через небелковые фрагменты, например через монозы.

Взаимное упорядочение полипептидных цепей (кристаллизация) происходит не только по мере уменьшения содержания воды в системе (при высушивании белкового субстрата), но и при нагревании в инертной среде. Максимальная скорость кристаллизационных процессов достигается для обоих белковых компонентов натурального шелка – фиброина и серицина – в области 180–200 °С. Аморфный серицин легко растворяется в воде при 20 °С при pH 7,0 ( $\pm 0,1$ ), в то время как кристаллическая форма его оказывается практически нерастворимой. Температуры стеклования  $T_g$  фиброина и серицина близки и находятся в области 173–175 °С и 169–172 °С соответственно. Оба фибриллярных белка, составляющих 97–98% массы коконной нити, характеризуются примерно одинаковым сродством к воде: теплоты гидратации фиброина и серицина составляют соответственно 50,9 и 52,1 кДж/моль.

Рис.6.12. Принципиальная структурная схема коконной нити:

1 – фиброиновые стержни; 2 – серицин; 3 – небелковые компоненты



**Вопрос.** Ткани из натурального шелка типа “хан-атлас” изготавливаются из нитей, имеющих сравнительно невысокую крутку. Поэтому механические свойства их определяются структурными особенностями полимерного субстрата. В отличие от шерстяных тканей, ткань типа “хан-атлас” сминается так же, как и хлопчатобумажная. В чем причина этого явления?

**Ответ.** В твердом состоянии фиброин имеет преимущественно упорядоченную структуру, которая характеризуется упаковкой полипептидных цепей в малоподвижные ленточные  $\beta$ -структуры. Очевидно, что подвижность макромолекул в таких фиксированных структурных образованиях существенно ограничена. Поэтому изменение формы материала при смятии (образовании складок) происходит в результате практически необратимого сдвига одних структурных элементов относительно других: время релаксации таких деформаций составляет около  $10^3$  лет, что и объясняет невысокую формоустойчивость этих тканей.

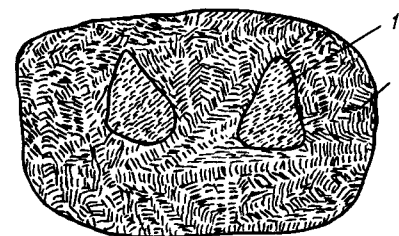
Фиброин растворим в гидротропных растворителях: в иодидах и роданидах Li (+), K (+), Na (+); в галогенидах и родонидах Ca (2+), Zn (2+); в ди- и трихлор- (или фтор-)уксусной кислоте. Для растворов фиброина в 56%-м водном растворе NaCNS, содержащем 10% (об.) ДМСО, при 25 °С справедливо соотношение

$$[\eta] = 0,40 \cdot 10^{-4} M_w^{0,58}$$

### 6.3.10. Кератин

Кератины – белковые вещества из группы склеропротеидов, составляющих роговой слой эпидермиса кожи, ногтей, копыт, рогов, волос, шерсти.

В обычных условиях эта группа белковых веществ не растворяется в растворителях, используемых для растворения фибриллярных белков. Особенностью первичной структуры белков, относящихся к группе кератинов, является относительно большое количество серосодержащих звеньев (Met, Cys, CyS – SyC).



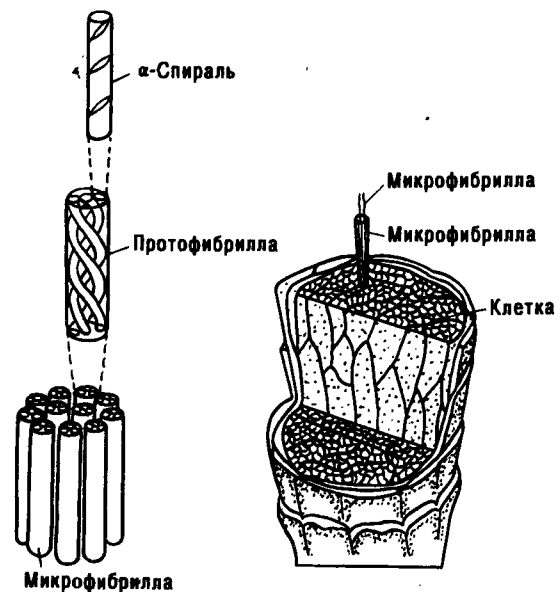


Рис. 6.13. Схема морфологического строения шерсти

Специфические механические свойства шерсти и волос (эластичность, несминаемость) существенно зависят от всех уровней их структурной организации, а также от морфологии волокна. Обычно волокна шерсти в поперечном сечении состоят из трех слоев различных клеток: кутикулярного, коркового и срединного (рис. 6.13). Верхний слой волокна покрыт тонкой

оболочкой эпикутикулы толщиной 30 Å. Эпикутикула прикрывает пленку белково-липидного комплекса, характеризующуюся фибриллярной структурой. Эта пленка сравнительно устойчива к действию гидролизующих агентов и ферментов. Ее относительная гидрофобность обуславливает низкую смачиваемость шерсти.

Кутикулярный слой шерстяного волокна включает две отчетливые гистологические структуры: экзокутикулу – неволоконистую белковую массу, легко подвергающуюся действию гидролизующих агентов, и эндокутикулу. Экзокутикулярный слой составляет 63–64% клеточного вещества кутикулы и содержит большое количество  $CuS-SyC$ -звеньев (одна дисульфидная связь на 5 аминокислотных звеньев полимерной цепи). Эндокутикула построена из элементов цитоплазмы. Особенности взаимного расположения экзо- и эндокутикулярных клеток опре-

деляет характер чешуйчатости шерстяного волокна. Края чешуек, как правило, направлены от корня к концу волокна. В этом же направлении уменьшается коэффициент трения. В природе такое строение поверхности волокон обуславливает функции самоочистки волоса, а в технологии – свой- лачиваемости шерсти.

Основной частью волокна, определяющей его текстильно-технологические свойства, является корковый слой: он составляет 90% всей массы волокна. Клетки этого слоя веретенообразной формы толщиной 4–6 мкм при длине 140–160 мкм; они окружены тонкой сеткой межклеточных мембран. Корковый слой состоит из ортокортеса, полимерный субстрат клеток которого содержит увеличенное количество звеньев Asp и Glu, а также паракортеса. Клетки ортокортеса сравнительно легко фибриллируются, причем каждая фибрилла представляет собой упорядоченный агрегат микрофибрилл. Микрофибриллярные образования в ортокортесе окружены межфибриллярным белком, первичная структура которого отличается от строения фибриллярного компонента. Паракортес представляет собой белковый субстрат, содержащий примерно в 1,25 раза больше звеньев Cys, в 1,4 раза меньше Trp, в 1,2 раза меньше Phe, в 1,8 раза меньше Gly, нежели ортокортес.

Несмотря на различия в первичной структуре, белковые компоненты шерсти объединяются в группу кератинов, средний состав которых приведен в табл. 6.8. Кератины подразделяют на две подгруппы, не имеющие четкой границы: эукератины и псевдокератины, – характеризующиеся различным содержанием цикло- и серосодержащих звеньев, а также различной плотностью упаковки структурных элементов в полимерном субстрате.

Таким образом, шерстяное волокно и волосы представляют собой сложный природный композиционный материал, механическая прочность которого определяется ориентированными вдоль оси волокна фибриллярными образованиями кератина. Фибриллярные структуры образуются преимущественно фракциями кератина, имеющими относительно мало серосодержащих звеньев. Фибриллы кератина построены из цилиндрических

микрофибрилл диаметром примерно 75 Å. Микрофибриллы кератина характеризуются продольной периодичностью с боль-

шим периодом около 200 Å. Микрофибриллы состоят из 11 протофибрилл (двойных или тройных α-спиралей полипептидных цепей), причем две из них расположены в центре, а 9 – на периферии.

Первичная структура макромолекул кератина до настоящего времени не уточнена, что обусловлено химической неоднородностью белкового субстрата.  $\alpha$ -Спиральные участки полипептидных цепей имеют протяженность около  $100 \text{ \AA}$ .

**Вопрос.** Способность кератиновых волокон (например, женских волос) существенно изменять свою длину в зависимости от равновесного влагосодержания используется в приборах для измерения влажности воздуха. Какие физико-химические процессы в полимерном субстрате при этом происходят?

**Ответ.** Сложный композиционный состав белкового субстрата, чрезвычайно тонкая и сложная надмолекулярная и морфологическая организация волоса обуславливают возможность высоких обратимых деформаций при изменении влагосодержания. При этом изменяется также плотность волокна:

Влажность волокна, % (мас.)	0	3	5	10	16
Плотность при 25 °С, кг/м <sup>3</sup>	1403,7	1423,3	1465,8	1462,5	1431,6

При увеличении влажности волоса до 5–7% происходит экстремальное увеличение его плотности, что обусловлено гидратацией пептидных и других полярных групп полимерного субстрата. При большем содержании воды в кератине развиваются пластификационные процессы, ослабляющие межмолекулярные контакты и повышающие сегментальную подвижность полипептидных цепей. Если бы кератин был представлен в полимерном субстрате только одним типом вторичной структуры –  $\alpha$ -спиралью, – то все они были бы жесткими палочковидными образованиями. Но макромолекулы белка включают и участки статистических клубков, а также складчатые  $\beta$ -структуры (правда, доля последних невелика).

Облегчение конформационных переходов при увлажнении полимерного субстрата обуславливает усиление тенденции к разворачиванию глобулизованных участков белковой макромолекулы вследствие ослабления (из-за гидратации) внутрицепных взаимодействий. Это приводит к самопроизвольному удлинению волокна при увеличении его влажности свыше 5–7%. Равновесное влагопоглощение кератиновых волокон при 25 °С достигается через 2–3 мин. Поэтому при изменении влажности воздуха соответственно достаточно быстро изменяется влагосодержание волоса и, как результат, происходит определенное изменение его длины (усадка или удлинение).

### 6.3.11. Коллаген

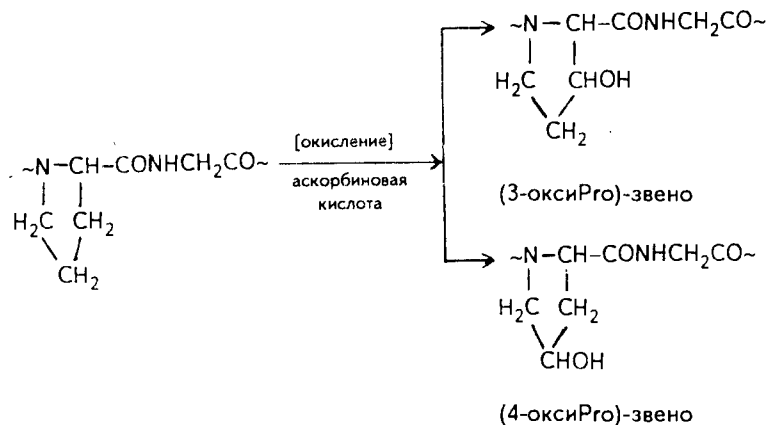
Коллаген – это наиболее распространенный фибриллярный белок позвоночных животных. На его долю приходится 50% сухой массы и около 30% твердого вещества костей. В биологических системах коллаген присутствует в виде пучков волокнистых структур, по прочности на разрыв соизмеримых со стальной проволокой. Первичная структура коллагена характеризуется высоким содержанием звеньев Gly (1/3), а также Pro и Нуро (1/3) (см. табл. 6.8).

**Вопрос.** Тяжелой болезнью, обусловленной авитаминозом организма, является цинга. Она связана с нарушением биосинтеза коллагена, проявляющимся в подавлении реакций окисления Pro в Нуро при отсутствии витамина С. Почему аналитическое определение звеньев Нуро является характеристикой содержания коллагена?



Рис. 6.14. Тройная “сверхспираль” коллагена (1–3 – левовращающие тройные спирали)

**Ответ.** Нуро присутствует только в коллагене. В биологических системах витамин С прототирует реакции преобразования звеньев Pro в Нуро:



Наличие в полипептидной молекуле значительных количеств циклосодержащих звеньев Pro и Нуро обедняет возможности их конформационных переходов, резко ограничивает образование как  $\alpha$ -спиралей, так и  $\beta$ -складчатых структур.

Этот белок характеризуется третичной структурой, состоящей из трех левовращающих спиралей (см. рис. 6.10), которые, переплетаясь между собой, образуют правовращающую “сверхспираль” (рис. 6.14). На каждый виток тройной спирали приходится десять витков полипептидных цепей. При гидротермических обработках природных коллагеновых волокон происходит их резкая, но необратимая усадка (“сваривание” коллагена). Межплоскостные расстояния в рентгенографической ячейке

вдоль оси волокна составляют  $2,9 \text{ \AA}$ , а большой период имеет протяженность около  $840 \text{ \AA}$ . Коллаген нерастворим в воде,  $\bar{M}_w = 10^5$ ; однако при длительном кипячении в воде коллаген частично деструктурирует, превращаясь в желатину (глютин) с  $\bar{M}_w = (30 \div 40)10^4$ . Коллаген характеризуется сравнительно узким

молекулярно-массовым распределением:  $U = 1,2$ . Водные растворы желатина оптически активны:  $[\alpha]_D = -350^\circ$ . Полипептидные цепи этого белка в водных растворах интенсивно сольватированы, что обуславливает их высокую асимметрию и сравнительную жесткость. Характеристическая вязкость вблизи изоэлектрической точки равна  $[\eta] = 11\div 13$  дл/г. Большие количества циклосодержащих звеньев в полимерной цепи коллагена резко ограничивают их сегментальную подвижность даже в разбавленных растворах. Конформационные изменения полипептидных цепей, реализуемые при  $24\text{--}28^\circ\text{C}$ , полностью обратимы при условии присутствия не менее 2% воды.

Значительная роль в процессах структурообразования в растворах желатины принадлежит "гидрофобным взаимодействиям". Фазовые диаграммы "желатина - вода" характеризуются ВКТР. При охлаждении концентрированные растворы желатины застудневают. Основными характеристиками качества желатины являются вязкость разбавленных и концентрированных растворов, прочность гелей (студней), температура гелеобразования и температура плавления геля, определяемые в стандартных условиях.

Конформационные переходы макромолекул коллагена (или желатины) приводят к изменению величины оптической активности растворов:

$$[\alpha]^t = \alpha \cdot 100/(lc),$$

где  $\alpha$  - измеряемый угол поворота плоскости поляризованного света при данной длине волны  $\lambda$  и температуре  $t^\circ$ ;  $l$  - толщина слоя раствора;  $C$  - концентрация раствора.

Скорость протекания конформационных переходов зависит от концентрации и молекулярной массы белка. В результате ассоциации полипептидных цепей в растворах возникают тройные спирали. Такое самоупорядочение макромолекул в растворе протекает наиболее эффективно вблизи изоэлектрической точки.

Температура плавления гелей  $T_{пл}^Г$  зависит от концентрации  $C$  полипептида, а также от температуры, при которой образуется гель. Например, при рН 5 имеем

$C, \text{ г}/100 \text{ см}^3$ . . . . .	2	5	10	20	30
$T_{пл}^Г, ^\circ\text{C}$ . . . . .	25	31	34	35	37

Гели желатины обладают тиксотропными свойствами, но механические свойства разрушенных гелей восстанавливаются существенно медленней и не достигают первоначальных значений.

## ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. При обработке 2,6380 г абсолютно сухой целлюлозы реактивом Феллинга жидкостью после электролиза обнаружено 0,0654 г электролитической меди. Определить медное число и содержание альдегидных групп в этой целлюлозе.

2. Определить суммарное содержание карбонильных групп в окисленной целлюлозе, если при анализе ее оксима обнаружено 1,26% азота.

3. Рассчитать кислотное число и содержание карбоксильных групп целлюлозы, если на титрование, 10,3426 г целлюлозы влажностью 6,5% израсходовано  $4,26 \text{ см}^3$  0,1 н. раствора КОН ( $f = 0,9940$ ).

4. Определить содержание альдегидных групп в целлюлозе, если иодное число равно 0,14.

5. Определить содержание карбоксильных групп в целлюлозе, если кислотное число равно 3,25.

6. Какая из целлюлоз более доступна действию гидролизующих агентов, если медное число первой до кипячения в 5%-м растворе серной кислоты в течение 2 ч составляло 0,25, а после кипячения - 0,64; для второй - 0,28 и 0,92 соответственно?

7. Вычислить содержание альдегидных групп в целлюлозе, если медное число равно  $2,35 \cdot 10^{-2}$ .

8. Определить содержание альдегидных групп в целлюлозе, если иодное число равно 0,54.

9. Определить суммарное содержание карбонильных групп в окисленной целлюлозе, если при анализе ее оксима содержание азота составило 0,93%.

10. Рассчитать количество карбоксильных групп и кислотное число целлюлозы, если при титровании водной вытяжки, полученной при диспергировании 8,4548 г абсолютно сухой целлюлозы, израсходовано  $3,84 \text{ см}^3$  0,1н. раствора КОН с  $f = 0,0220$ .

11. Рассчитать содержание карбоксильных групп в целлюлозе, если кислотное число составляет 2,64. Дать схему образования карбоксильных групп в целлюлозе. Можно ли по этим данным судить о молекулярной массе целлюлозы?

12. Определить содержание альдегидных групп в целлюлозе, если иодное число равно 0,11. Можно ли по этим данным рассчитать молекулярную массу целлюлозы?

13. Вычислить содержание альдегидных групп в целлюлозе, если медное число равно 0,0296. Можно ли по этим данным оценить молекулярную массу целлюлозы?

14. Для определения карбоксильных групп в глубоко окисленных препаратах целлюлозы используют реакцию с ацетатом кальция. Выделившуюся уксусную кислоту оттитровывают щелочью.

лочью. Рассчитать содержание COOH-групп и кислотное число, если после обработки 6,2544 г абсолютно сухой целлюлозы раствором ацетата кальция на титрование пробы израсходовано 12,42 см<sup>3</sup> 0,05 н. раствора NaOH ( $f = 0,9964$ ).

15. Определить суммарное содержание карбонильных групп в окисленной целлюлозе, если при обработке навески образца, равной 2,4422 г, солянокислым гидросиламином на титрование выделившейся кислоты пошло 13,2 см<sup>3</sup> 0,01 н. раствора NaOH ( $f = 1,0340$ ).

16. Два образца сульфатной целлюлозы были подвергнуты частичному кислотному гидролизу. Какая из целлюлоз более доступна действию гидролизующего агента, если медные числа до и после кипячения образцов в 5%-м растворе серной кислоты в течение 2 ч оказались равными для первого – 0,5 и 3,4, для второго – 0,65 и 2,7 соответственно?

17. Определить содержание карбоксильных групп и кислотное число препарата целлюлозы, если при обработке навески целлюлозы, равной 6,8426 г, 100 см<sup>3</sup> *o*-нитрофенолята серебра и анализа фильтрата после центрифугирования на 10 см<sup>3</sup> пробы израсходовано 6,54 см<sup>3</sup> 0,01 н. раствора KCNS ( $f = 0,9496$ ). На такой же объем исходного раствора *o*-фенолята серебра пошло 9,84 см<sup>3</sup>.

18. При обработке 1,4235 г абсолютно сухой целлюлозы реактивом Феллинга после растворения выпавшего в осадок оксида Cu(I) и электролиза раствора было получено 0,0384 г меди. Рассчитать медное число и содержание альдегидных групп в этом препарате. Можно ли из этих данных вычислить молекулярную массу?

19. При обработке 4,3472 г абсолютно сухой целлюлозы сульфитной варки при реакции с феллинговой жидкостью выделилось 0,0440 г оксида Cu(I). Рассчитать медное число и количество карбонильных групп в целлюлозе. Можно ли эти данные использовать для расчета молекулярной массы целлюлозы?

20. При определении медного числа навеска целлюлозы, равная 3,6282 г, влажностью 3%, была обработана реактивом Феллинга. Образовавшийся оксид Cu(I) растворили в растворе Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, а восстановление Fe<sup>2+</sup> оттитровали 0,05 н. раствором перманганата калия ( $f = 1,0012$ ). На титрование пробы пошло 3,12 см<sup>3</sup> перманганата калия, а такого же объема сульфата Fe(III) (контрольная проба) – 0,05 см<sup>3</sup>. Рассчитать медное число и молекулярную массу препарата.

21. Определить содержание углерода в глицериновом эфире целлюлозы, если степень замещения равна 1,62.

22. Рассчитать степень замещения амилцеллюлозы, если при ее анализе обнаружено 51,56% амилольных групп.

23. Рассчитать содержание эфирных групп в аллилцеллюлозе, если степень замещения составляет 0,76.

24. Рассчитать степень замещения и степень этерификации цианэтилированной хлопковой целлюлозы, если в продукте содержится 3,26% азота.

25. Рассчитать степень замещения и степень этерификации бутилцеллюлозы, если в продукте обнаружено 63,6% углерода.

26. Рассчитать степень замещения и степень этерификации винилцеллюлозы, если продукт содержит 56,3% углерода.

27. Рассчитать содержание оксиэтоксильных групп и теоретический выход оксиэтилцеллюлозы (по отношению к исходной целлюлозе), если степень замещения равна 2,05.

28. Вычислить содержание углерода и натрия в натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы, если  $\gamma = 148$ .

29. Определить степень замещения и степень этерификации метилцеллюлозы, содержащей 17,2% метоксильных групп.

30. Рассчитать содержание метоксильных групп и степень этерификации метилцеллюлозы, если степень замещения равна 1,8.

31. Определить метоксильное число и степень замещения метилцеллюлозы, если  $\gamma = 240$ .

32. Определить степень замещения и степень этерификации метилцеллюлозы, содержащей 42% метоксильных групп.

33. Определить степень замещения и степень этерификации этилцеллюлозы, если этоксильное число составляет 22,9%.

34. Рассчитать теоретический выход этилцеллюлозы (по отношению к исходной целлюлозе), если этоксильное число равно 27,6%.

35. Определить этоксильное число и степень замещения этилцеллюлозы, если  $\gamma = 240$ .

36. Вычислить степень замещения и степень этерификации пропилцеллюлозы, если содержание углерода составляет 61,4%.

37. Рассчитать теоретическое содержание углерода для монозамещенной гексилцеллюлозы.

38. Рассчитать теоретический выход бензилцеллюлозы (по отношению к исходной целлюлозе), если содержание бензоксильных групп составляет 57,8%.

39. Вычислить теоретический выход бензилцеллюлозы (по отношению к исходной целлюлозе), а также содержание бензоксильных групп, если степень замещения составляет 1,8.

40. Определить степень замещения и степень этерификации бензилцеллюлозы, если она содержит 70% бензоксильных групп.



41. Рассчитать содержание карбоксиметоксильных групп и теоретический выход карбоксиметилцеллюлозы (по отношению к исходной целлюлозе), если степень замещения равна 0,3.

42. Вычислить степень замещения и содержание карбоксиметоксильных групп в карбоксиметилцеллюлозе, если  $\gamma = 110$ .

43. Рассчитать степень замещения и степень этерификации карбоксиметилцеллюлозы, если в ней содержится 47,41% карбоксиметоксильных групп. Какими свойствами обладает карбоксиметилцеллюлоза?

44. Определить содержание карбоксиэтоксильных групп в карбоксиэтилцеллюлозе, если степень замещения равна 1,3.

45. Определить содержание оксиэтоксильных групп в оксиэтилцеллюлозе, если  $\gamma = 220$ .

46. Рассчитать степень замещения и степень этерификации ксантогената целлюлозы, если содержание натрия составляет 7,65%.

47. Рассчитать степень этерификации и содержание натрия в ксантогенате целлюлозы, если степень замещения равна 1,4.

48. Рассчитать степень этерификации ксантогената целлюлозы исходного и в вискозе, поступающей на формование, если загрузка сероуглерода составила 38% от массы  $\alpha$ -целлюлозы, расход на побочные реакции (включая потери) – от 20% от взятого сероуглерода, а при созревании отщепилось 40% связанных тиокарбонатных групп.

49. Вычислить необходимое для загрузки количество сероуглерода (в% от  $\alpha$ -целлюлозы), если степень этерификации ксантогената в вискозе, поступающей на формование волокна, равна 30; при созревании отщепляется 50% всех тиокарбонатных групп, а расход сероуглерода на побочные реакции составляет 20%.

50. Рассчитать теоретическое содержание связанной масляной кислоты в моно-, ди- и тризамещенном бутиратах целлюлозы.

51. Вычислить теоретический выход формиата целлюлозы (по отношению к исходной целлюлозе), если продукт содержит 48,92% связанной муравьиной кислоты.

52. Рассчитать теоретический выход бутирата целлюлозы, если степень замещения равна 2.

53. Определить степень замещения и степень этерификации в сульфозфире целлюлозы, если полимер содержит 8,3% серы.

54. Написать схему получения сульфата целлюлозы и рассчитать содержание сульфогрупп и серы в моно-, ди- и тризамещенных продуктах. Объяснить, почему происходят деструктивные процессы сульфата целлюлозы в присутствии воды.

55. Рассчитать степень замещения и степень этерификации цианэтилированной целлюлозы, если она содержит 8,6% азота.

56. Вычислить содержание серы и тиокарбонатных групп в ксантогенате целлюлозы, если степень замещения равна 0,8.

57. Написать уравнение реакции этерификации целлюлозы азотной кислотой и рассчитать степень замещения и степень этерификации нитрата целлюлозы, если содержание азота в продукте 13,1%. От каких условий реакции зависит содержание азота в конечном продукте?

58. Определить степень замещения и содержание азота в нитрате целлюлозы, если  $\gamma = 140$ .

59. Определить теоретический выход ацетилцеллюлозы (по отношению к исходной целлюлозе), если в ней содержится 62,5% связанной уксусной кислоты.

60. Определить степень этерификации и содержание связанной уксусной кислоты в ацетилцеллюлозе, если степень замещения равна 2,64.

61. Определить теоретический выход нитрата целлюлозы (по отношению к исходной целлюлозе), если он содержит 14,14% азота.

62. Рассчитать степень замещения и степень этерификации в очищенном диализом ксантогенате целлюлозы, если он содержит 28,8% серы.

63. Определить содержание связанной масляной кислоты в бутирате целлюлозы, если степень замещения равна 1,4.

64. Определить содержание азота в фенилтиоуретановом эфире целлюлозы, если степень замещения равна 0,5.

65. Рассчитать степень замещения и степень этерификации ацетофталаата целлюлозы, если продукт содержит 20% связанной уксусной кислоты и 46,5% связанной фталевой кислоты.

66. Предложить схему синтеза смешанного эфира – ацетофталаата целлюлозы – и рассчитать степень замещения и степень этерификации, если после анализа щелочного гидролизата обнаружено 21,6% связанной уксусной кислоты и 29,85% связанной фталевой кислоты. При расчете исходить из следующих условий: а) молекула фталевой кислоты заместила одну ОН-группу; б) молекула фталевой кислоты образовала две эфирные группы с целлюлозой.

67. Определить теоретический выход ацетобутирата целлюлозы (по отношению к исходной целлюлозе), если степень замещения по уксусной кислоте составляет 0,8, а по масляной – 2,2.

68. Определить степень замещения и содержание серы в сульфате целлюлозы, если  $\gamma = 27$ .

69. Определить степень этерификации и содержание связанной пропионовой кислоты в пропионате целлюлозы, если степень замещения равна 2,5.

70. Определить ацетильное число (количество связанной уксусной кислоты) и степень замещения ацетилцеллюлозы, если при гидролизе 0,5018 г препарата 0,5 н. раствором щелочи на титрование рабочей пробы израсходовано 12,78 см<sup>3</sup> 0,5 н. раствора HCl ( $f = 1,0240$ ), а на титрование контрольной пробы – 20,5 см<sup>3</sup>.

71. Рассчитать степень замещения и степень этерификации скантогената целлюлозы, если содержание тиокарбонатных групп равно 44,23%.

72. Рассчитать содержание связанной фталевой кислоты во фталате целлюлозы, если степень замещения равна 2,75.

73. Определить степень замещения и степень этерификации ацетобутирата целлюлозы, который содержит 33,41% связанной масляной кислоты и 32,85% связанной уксусной кислоты.

74. Рассчитать степень замещения и степень этерификации смешанного эфира метилцианэтилцеллюлозы, если содержание углерода составляет 54,8%, азота – 8,25% и водорода – 6,80%.

75. Определить степень замещения и степень этерификации метилбензилцеллюлозы, если содержание углерода составляет 67,9%, а содержание бензоксильных групп – 50,3%.

76. Вычислить степень замещения и степень этерификации смешанного эфира пропилкарбоксиметилцеллюлозы, если содержание пропоксильных групп составляет 16,3%, а содержание карбоксиметоксильных групп – 32,4%.

77. Определить степень замещения и степень этерификации смешанного эфира этилцианэтилцеллюлозы, если содержание углерода составляет 56,5%, водорода – 8,50%, азота – 0,70%.

78. Рассчитать степень замещения и степень этерификации смешанного эфира этилкарбоксиилцеллюлозы, если содержание этоксильных групп составляет 15,1%, а содержание углерода – 50,3%.

79. Рассчитать степень замещения и степень этерификации метилбензилцеллюлозы, если содержание бензоксильных групп составляет 50,3%, а метоксильных – 12,4%.

80. Рассчитать степень замещения аллилцианэтилцеллюлозы, если продукт содержит: углерода – 54%, водорода – 6,51%, азота – 5,39%.

81. Рассчитать степень замещения и степень этерификации амилоксиэтилцеллюлозы, если содержание углерода составляет 52,6%, а оксиэтоксильное число равно 26,5.

82. Амилоза, важнейшая составная часть крахмала, является стереоизомером целлюлозы и представляет собой полимерную цепь, образованную ангидро- $\alpha$ -D-глюкозой. Объяснить, почему скорость гидролиза амилозы в сернокислой среде в 1,5 – 2 раза больше, чем целлюлозы.

83. Предложить обоснованную схему синтеза смешанного эфира – карбоксиилнитрата целлюлозы.

84. Предложить и обосновать схему синтеза смешанного эфира – оксиэтоксииацетата целлюлозы.

85. Предложить и обосновать схему синтеза смешанного эфира – метилбутирата целлюлозы.

86. Предложить и обосновать возможную схему синтеза смешанного эфира – ацетакрилата целлюлозы.

87. Написать схему получения эфира действием на целлюлозу дифенилбромметана, указать условия реакции. Назвать полученный эфир и рассчитать содержание углерода в монозамещенном эфире целлюлозы. Сравнить с содержанием углерода в целлюлозе.

88. При свободнорадикальной прививке акрилонитрила на вторичную ацетилцеллюлозу образуется привитой сополимер, боковые цепи в котором имеют атактическую структуру. Молекулярная масса привитых цепей ПАН в 3–5 раз больше, чем гомополимера акрилонитрила, одновременно образующегося при этой реакции. Объяснить, чем обусловлена атактичность прививаемых цепей и гомополимера с точки зрения особенностей присоединения мономерных звеньев к радикалу растущей цепи. Будут ли различаться температуры стеклования выделенных в результате исчерпывающего гидролиза привитых цепей ПАН и гомополимера ПАН, образующегося при реакции привитой сополимеризации?

89. Какими физическими свойствами должен обладать блок-сополимер целлюлозы и полиуретана? Предложить возможную схему синтеза такого продукта. Способен ли такой блок-сополимер к кристаллизации? Почему?

90. Предложить возможные методы получения нерастворимых ионообменных полимеров на основе карбоксиметилцеллюлозы с  $\gamma$ -100.

91. Предложить способ синтеза амидоксимирированной целлюлозы. Какими свойствами предположительно будет обладать такой эфир?

92. Провести реакцию окисления целлюлозы периодатом натрия. В полученную окисленную целлюлозу ввести поперечные связи, содержащие дисульфидные группы. Какие новые свойства можно ожидать у модифицированной целлюлозы?

93. Написать схему избирательного процесса окисления целлюлозы иодной кислотой. Как влияют вновь образовавшиеся группы на устойчивость глюкозидных связей?

94. Синтезировать привитой сополимер целлюлозы и акрилонитрила методом свободнорадикальной полимеризации. Какие продукты кроме целевого могут образоваться?

95. Синтезировать методом ионной полимеризации привитой сополимер акрилонитрила и целлюлозы. Какие продукты реакции кроме целевого могут образоваться? Какие химические свойства целлюлозы в результате такой модификации изменятся?

96. Написать схему синтеза сложного эфира целлюлозы и ненасыщенной кислоты и на его основе провести получение пространственно сшитого материала, Как изменятся набухание и растворимость полученного полимера?

97. Для повышения водостойкости целлюлозы вводят в макромолекулу атомы галоида. Предложить схему получения хлордезоксигидроцеллюлозы. Какие реакции нуклеофильного замещения можно провести с такой модифицированной целлюлозой?

98. Предложить метод введения в целлюлозу алифатических аминогрупп. Какие продукты кроме целевых могут образоваться при этой реакции?

99. Предложить схему введения фтора в макромолекулы целлюлозы и вторичной ацетилцеллюлозы. Назвать полученные продукты.

100. Предложить схему получения фосфорсодержащего дезоксипроизводного целлюлозы по реакции нуклеофильного замещения. Какие свойства придает введенный фосфор модифицированной целлюлозе?

101. Какими факторами определяется реакционная способность целлюлозы?

102. Одинакова ли реакционная способность первичных и вторичных гидроксильных групп?

103. Дать определение топохимических и "пермитоидных" процессов на примере целлюлозы.

104. От каких факторов зависит равномерность распределения заместителей вдоль полимерной цепи, т. е. химическая неоднородность производных целлюлозы?

105. Описать виды неплотностей упаковки структурных элементов в природных целлюлозных волокнах на всех уровнях надмолекулярной структуры.

106. Охарактеризовать высокоэластическое состояние целлюлозы.

107. Сравнить зависимость напряжение – деформация для хлопкового и вискозного волокон.

108. Охарактеризовать кристаллическое состояние целлюлозы.

109. В каких фазовых и физических состояниях существует целлюлоза? Влияют ли химическое строение, молекулярная масса и конфигурация макромолекул на зависимость свойства – температура?

110. Описать первичную структуру целлюлозы и амилозы. Почему эти два полимера различаются по физическим свойствам?

111. Охарактеризовать особенности надмолекулярной структуры целлюлозы.

112. Показать схемы образования спирали макромолекул целлюлозы и укладки их в пачки. Объяснить их высокую организованность и стабильность.

113. В каких структурных модификациях существует целлюлоза? В чем различие между этими формами?

114. Дать определение пачки, микрофибриллы, фибриллы, макрофибриллы.

115. Дать характеристику первичной структуры целлюлозы. Назвать факторы, определяющие гибкость макромолекул, способность их к кристаллизации.

116. Можно ли провести фракционирование целлюлозы, используя отношение к ней растворов щелочей?

117. Предложить метод фракционирования целлюлозы осаждением.

118. Предложить метод фракционирования целлюлозы дробным растворением.

119. Возможно ли определение молекулярной массы целлюлозы методом светорассеяния?

120. Возможно ли определение молекулярной массы целлюлозы методом осмометрии?

121. Возможно ли определение молекулярной массы целлюлозы методом ультрацентрифугирования?

122. Описать характер межмолекулярных связей целлюлозы.

123. Каковы особенности растворения целлюлозы в неорганических кислотах?

124. Каковы особенности растворения целлюлозы в апротонных растворителях?

125. Как влияют на реакционную способность целлюлозы "сшивки"?

126. При взаимодействии целлюлозы с медно-аммиачным комплексом образуется комплекс с целлюлозой. Сформулировать наиболее вероятные предположения о строении этих соединений.

127. Как влияет плотность упаковки структурных элементов на реакционную способность целлюлозы?

128. Привести схему гидролиза целлюлозы в присутствии разбавленных кислот.

129. Как происходит деструкция целлюлозы в щелочной среде?

130. Привести схему и описать особенности термической деструкции целлюлозы.

131. Как протекает пиролиз целлюлозы без доступа воздуха? В каких технологических процессах используется пиролиз целлюлозы?

132. Описать особенности деструкции целлюлозы в неводных средах.

133. Объяснить, почему препараты, получаемые при окислении целлюлозы, являются неоднородными продуктами.

134. Описать основные закономерности воздействия гидроксида натрия на целлюлозу.

135. Описать особенности взаимодействия целлюлозы с растворами купритетраамогидроксида, кадмийбисдиэтиленамингидроксида, ферритритартрата натрия.

136. Могут ли быть употреблены термины "атактический", "синдиотактический", "изотактический" полимер в применении к хитозану и его производным? Если да, то каким из этих терминов можно было бы характеризовать первичную структуру: а) хитина ( $m_a = 1$ ); б) хитозана ( $m_a = 0$ ); в) каприлхитозана ( $m_a = 0,5$ )?

137. Вычислить содержание азота в хитозане и в хитине. Какими качественными реакциями можно подтвердить наличие в этом полимере N(3+)?

138. Представляет существенный интерес для создания хемосорбционных волокон с основными свойствами получение на основе хитозана полимера, содержащего в 3 раза большее количество  $\text{NH}_2$ -групп, чем их содержится в исходном полимере. Предложить схему синтеза таких производных.

139. Панцирь ракообразных образован структурной сеткой из фибрилл хитина и известью, заполняющей пустоты этой сетки. Предложить способ выделения фибриллярного хитина из панцирей и последующего получения армированных хитином полимерных композиций на основе смесей с поликапроамидом.

140. Спрогнозировать физико-химические характеристики ацилированных препаратов хитозана [температуру стеклования  $T_c$ , температуру плавления (текучести)  $T_t$ , изменение растворимости]: при увеличении размеров ацильного радикала; при  $m_a = \text{const}$ ; при увеличении  $m_a$  от 0,3 до 1 при данном ацильном радикале (например, для остатка лауриловой кислоты).

141. Какое количество тетрапептидов можно синтезировать из четырех аминокислот, если в каждом тетрапептиде каждое

аминокислотное звено встречается один раз? Написать сокращенные формулы каждого из этих полипептидов, если в их состав входит: 1) Gle, Ala, Ser, Val; 2) Gly, Glu, Tyr, Cys; 3) Ala, Gly, Zys, Asp; 4) Pro, Gly, Phe, His.

142. В белке содержится  $X\%$  аминокислотного остатка определенного строения. Чему равна наименьшая молекулярная масса белка, если в нем содержится: 1) 17% Gly; 2) 12,6% Ala; 3) 8,1% Pro; 4) 0,4% Phe?

143. При гидролизе декапептида образуется 5 различных дипептидов. Какие варианты строения полипептидной цепи возможны, если были получены следующие дипептиды:

1) Gly-Ala, Gly-His, Asp-Gly, Phe-Val, Val-Cys; 2) Ala-Cys, Gly-Tyr, Tyr-Glu, Phe-Ser, Gly-Cys; 3) Gly-Ser, Ala-Tyr, Asp-Cys, Gly-Val, His-Leu; 4) Gly-Val, Gly-Ser, Ala-His, Leu-Val, Lys-Tyr?

144. Можно ли пептиды, состоящие из *L*-аминокислотных звеньев, характеризовать как: синдиотактические; изотактические; атактические? Ответ обоснуйте.

145. Величина  $[\eta]$  вблизи изоэлектрической точки для белков, макромолекулы которых содержат большое количество гидрофильных аминокислотных звеньев, оказывается существенно большей, нежели в случае, когда полипептидные цепи построены преимущественно из гидрофобных аминокислотных остатков (при условии, что молекулярные массы обоих образцов белков одинаковы). Объяснить этот феномен.

146. Под влиянием каких факторов реализуются в растворах белков следующие равновесия:  $\alpha$ -спираль  $\rightleftharpoons$  статистический клубок  $\rightleftharpoons$   $\beta$ -структура? Ответ обоснуйте.

147. Какие виды внутри- и межмолекулярных взаимодействий проявляются в процессах структурообразования белковых тел в растворах, в набухшем и в твердом состоянии?

148. Белковое волокно с укрепленным на его конце грузом, составляющим 0,1 от прочности на разрыв, погружено в воду при 20 °С. Добавлением кислоты или щелочи изменяется рН среды, в результате чего наблюдается изменение длины волокна (усадка или растяжение). Объяснить причину этого феномена. Какое волокно будет в большей мере деформироваться при варьировании рН среды: натуральный шелк или шерсть? Ответы обоснуйте.

149. Предложить и обосновать вариант классического синтеза трипептида: 1) Gly-Ala-Val; 2) Gly-Tyr-Ala; 3) Ala-Val-Ser; 4) Gly-Val-Phe. Привести схемы реакций.

150. Предложить и обосновать вариант классического синтеза дипептида: 1) Ala-Gly; 2) Aka-Val; 3) Gly-Phe; 4) Val-Gly.

151. В чем заключается принцип твердофазного синтеза полипептидов, предложенный Р. Меррифилдом?

152. Синтез полипептидов из различных аминокислот не может протекать однозначно. Поэтому для получения полипептидов заданного строения необходимо на каждой стадии реакции защищать (блокировать) все функциональные группы, участие которых в данной реакции нежелательно. Привести примеры блокирования функциональных групп при синтезе дипептидов: 1) Gly-Glu; 2) Ala-Tyr; 3) Ala-Lys; 4) Gly-Ser.

153. Синтез полипептидов из "ангидридов Лейкса" осуществляется под воздействием каталитических количеств воды в хлороформенных растворах и сопровождается выделением  $\text{CO}_2$ . Привести схему синтеза этим методом: 1) полиглицина; 2) полиаланина; 3) поливалина. К какому методу синтеза полимеров относится эта реакция?

154. При попадании на руки азотной кислоты наблюдается пожелтение кожи, которое значительно интенсифицируется, если руку ополоснуть после этого разбавленным водным раствором аммиака или соды. Присутствие каких аминокислотных звеньев в белковом субстрате идентифицируется при этом? Написать схемы реакций.

155. При обработке белкового вещества реактивом Миллона при кипении появляется розово-красное или малиновое окрашивание. Присутствие каких аминокислотных звеньев при этом идентифицируется? Написать вероятную схему реакций.

156. Какими реакциями можно идентифицировать наличие в белке серосодержащих аминокислотных звеньев?

157. В чем заключается сущность биуретовой реакции на белках?

158. Какие аминокислотные звенья идентифицируются реакцией Адамовича - Коули?

159. В результате реакции дипептида Met-Gly с пероксидом водорода образуются два соединения в неравных количествах. После расщепления пептидной связи в смеси обнаруживаются три вещества, одним из которых является Gly. Две другие аминокислоты обладают оптической активностью, но отличаются друг от друга по величине  $[\alpha]^D$ . Чем объясняются эти явления?

160. Привести возможные схемы химических превращений при взаимодействии дипептида Cys-Gly с 1 молем пероксида водорода.

161. Написать схему всех стадий нингидринной реакции на примере звеньев Ala полипептидной цепи.

162. Для колориметрического определения содержания Cys в белках используются цветные реакции Эммана, заключающиеся во взаимодействии 5,5'-дитио-бис-2-нитробензойной кислоты

(1) при pH 7-8. При этом возникает окраска, характеризующаяся максимальным поглощением при  $\lambda = 412 \text{ нм}$ . При взаимодействии 5 г белка с (1) вступило в реакцию  $10^{-2}$  экв. его. Написать реакцию взаимодействия белка и (1). Вычислить содержание в нем Cys-звеньев.

163. Количество внутри- и межцепных дисульфидных связей в белке может быть определено по количеству тиола, количественно выделяющегося при взаимодействии белка и 1,4-дитиотрейтола  $\text{R-S-CH}_2(\text{CHOH})_2\text{CH}_2\text{SH}$ . Написать схему происходящих при этом реакций.

164. Для придания шерсти и коллагеновым волокнам невоспламеняемости текстильные материалы на их основе обрабатываются смесью тетрабромфталевого ангидрида и уксусной кислоты. Привести возможные схемы химических реакций, происходящих при таких обработках.

165. При действии на кератиновые или коллагеновые волокна окислителей или восстановителей эти волокна приобретают способность к обратимой усадке в 3 и более раз. Объяснить причину этого феномена. Почему такой способностью не обладает натуральный шелк?

166. По-видимому, основной стадией "цепной реакции" шерсть + моль  $\rightarrow$  дыры + возросшее количество моли является расщепление дисульфидных связей цистина в полипептидных цепях пищеварительными ферментами личинок моли. Предложить метод защиты шерсти от моли, основанный на химическом изменении дисульфидных связей.

167. Объяснить, почему завивка волос, проводимая при нагревании, оказывается более стабильной, нежели осуществленная на холоду.

168. Почему волосы, подвергшиеся отбеливанию пероксидом водорода, оказываются менее восприимчивыми к химической завивке, чем нативные?

## ПРИЛОЖЕНИЯ

### 1. СЛОВАРЬ ТЕРМИНОВ

*Агрегатные состояния полимеров* – физические состояния высокомолекулярных соединений, отличающиеся подвижностью элементов структуры и способностью к сохранению собственного объема и формы.

*Аморфное состояние полимеров* – фазовое состояние (см.) полимеров, характеризующееся наличием только ближнего порядка (см.) во взаимном расположении элементов структуры. Наблюдается в твердом и жидком агрегатных состояниях (см.).

*Анизотропия свойств полимеров* – отношение количественных характеристик физических свойств полимерного материала (механических, оптических, акустических, термических, электрических, сорбционных и др.) в различных направлениях.

*Анионная (карбанионная) полимеризация* – механизм полимеризации, при котором концевой атом углерода растущей полимерной цепи несет частичный или полный отрицательный заряд.

*Аномалия вязкости* – явление, заключающееся в том, что коэффициент вязкости  $\eta$ , определяемый как отношение напряжения сдвига  $\tau$  к скорости сдвига  $\dot{\gamma}$ , изменяется по мере возрастания  $\tau$  и (или)  $\dot{\gamma}$ .

*Бинодаль* – кривая на диаграмме состояния смеси полимер – полимер или полимер – растворитель, отвечающая составу фаз, находящихся в равновесии при различных температурах. Является границей между стабильным и нестабильным состояниями смесей. Определяет границы равновесных состояний расслаившейся системы.

*Биополимеры* – природные высокомолекулярные соединения, из которых построены клетки живых организмов и межклеточное вещество, связывающее их между собой (высокомолекулярные углеводы, белки, нуклеиновые кислоты и др.).

*Блок-сополимеры* – линейные сополимеры (см.), макромолекулы которых состоят из чередующихся блоков различных гомополимеров и (или) статистических сополимеров (см.), различающихся по составу или строению.

*Верхняя критическая температура растворения (ВКТР)* – температура, выше которой ни при какой концентрации полимера в системе не наблюдается расслоения компонентов смеси (раствора).

*Вязкозиметрия полимеров* – совокупность методов измерения вязкостных свойств полимерных систем.

*Влагопроницаемость полимеров* – способность полимерных материалов пропускать водяные пары при наличии градиентов температуры или давления водяных паров. Характеризуется коэффициентом влагопроницаемости.

*Влажность полимеров* – содержание свободной воды в полимере, выраженное в % к его массе.

*Внутримолекулярные превращения* – химические реакции, обусловленные внутримолекулярными перегруппировками или взаимодействиями между собой атомов или функциональных групп одной макромолекулы, изменяющие первичную структуру полимерной цепи, но не приводящие к существенному изменению степени полимеризации исходного полимера.

*Водостойкость полимеров* – способность полимерных материалов сохранять свои физические и химические свойства при длительном воздействии воды.

*Возмущенные размеры цепи* – размеры макромолекулы в данном растворителе, определяемые межмолекулярным взаимодействием между макромолекулами и растворителем (см. Сольватация).

*Время релаксации* – промежуток времени  $\tau_r$ , в течение которого параметр  $X(t)$ , характеризующий отклонение системы в момент  $t$  от равновесия, уменьшается по сравнению с его начальным значением в  $e$  раз.

*Вторичное зародышеобразование* – образование новых центров кристаллизации на поверхности растущего кристалла.

*Вторичная структура полимеров* – последовательность упорядоченных и неупорядоченных участков одной макромолекулы; конформация макромолекулы.

*Вынужденная высокоэластичность (квазиэластичность)* – свойство твердых полимерных материалов испытывать при приложении внешних напряжений большие обратимые деформации, имеющие тот же механизм, что и высокоэластические деформации (см.). После снятия приложенных напряжений происходит постепенное восстановление первоначальной формы, ускоряющееся при нагревании или набухании.

*Высокомолекулярные соединения* – химические соединения большой молекулярной массы (от нескольких тысяч до многих миллионов) [см. Полимер].

*Высокоэластическое состояние полимеров* – аморфное состояние полимеров (см.), характеризующееся большими обратимыми деформациями, обусловленными сегментальной подвижностью макромолекул. Движение макромолекул как отдельных кинетических единиц в высокоэластическом состоянии ограничено.

*Высокоэластичность (эластичность)* – способность полимерного материала восстанавливать свою первоначальную форму через некоторое время после прекращения действия внешних сил (см. Релаксация).

*Вязкотекучее состояние полимеров* – аморфное состояние полимеров (см.), характеризующееся интенсивным тепловым движением отдельных звеньев, сегментов (см.), а также перемещением макромолекул как единого целого.

*Вязкость полимеров* – свойство полимерных систем оказывать сопротивление необратимому изменению формы образца (см. Реология полимеров).

*Газо- и паропроницаемость полимеров* – способность полимерных материалов пропускать газы или пары при заданной разности химических потенциалов. Движущая сила процесса – перепад давления, температуры, концентрации.

*Гауссовы клубки* – конформация (см.) макромолекул, при которой звенья статистически распределены в объеме, занимаемом полимерной цепью. Их распределение может быть описано законом Гаусса.

*Гелеобразование (желатинирование, желатинизация, желирование, студнеобразование, застудневание)* – физический или химический процесс перехода жидких гомогенных и (или) микрогетерогенных полимерных систем в твердообразное состояние геля (студня).

*Гели* – см. Студни.

*Гель-фильтрация (гель-проникающая хроматография)* – способ разделения смеси веществ, различающихся размером молекул, основанный на их разной способности удерживаться в порах структурной сетки набухшего в данном растворителе сшитого полимера.

*Гель-эффект, эффект Тромсдорфа* – явление самопроизвольного увеличения скорости свободнорадикальной полимеризации некоторых мономеров при достижении определенной степени конверсии.

*Гетерогенное зародышеобразование* – зародышеобразование на поверхности инородных частиц – твердых примесей, специальных добавок или подложек, имеющих кристаллографическую решетку, аналогичную решетке кристаллизующегося полимера.

*Гетерогенная полимеризация* – полимеризация, в которой используются гетерогенные катализаторы или инициаторы.

*Гетерофазная полимеризация* – способ синтеза полимеров в многофазной системе, в которой мономер находится в коллоидно-диспергированном состоянии. Рост цепи полимера может происходить одновременно в различных фазах, а также на границах раздела между ними (см. суспензионная, эмульсионная Полимеризация).

*Гетероцепные полимеры* – полимеры, основная цепь которых построена из атомов различных элементов.

*Гибкость макромолекул* – способность полимерных цепей изменять свою конформацию (см.) в результате теплового движения звеньев, а также под влиянием внешних энергетических полей (см. Скелетная, Равновесная, Термодинамическая, Кинетическая гибкость).

*Гидролитическая деструкция* – см. Гидролиз.

*Гидролиз* – уменьшение длины гетероцепных макромолекул под влиянием  $H^+$  или  $OH^-$ -ионов с присоединением молекул воды к образовавшимся фрагментам цепей.

*Гистерезис в полимерах* – физическое явление, заключающееся в запаздывании изменения свойств полимерного материала в ответ на изменяющиеся внешние воздействия. При прекращении внешнего воздействия полимерный материал проявляет остаточные свойства. Обусловлен рассеянием энергии внешних воздействий в полимерном материале.

*Глобулы* – шаровидные частицы, образованные свернутыми макромолекулами (одной или несколькими). Характеризуются наличием только ближнего порядка во взаимном расположении осей сегментов (см.). Имеют размеры, близкие к размерам кристаллов.

*Гомополиконденсация (и гомополимеризация)* – процессы синтеза полимера, в которых участвует только один тип мономера.

*Гомополимер* – полимер, макромолекулы которого построены из одинаковых звеньев.

*Гомофазная полимеризация* – цепной процесс синтеза полимеров, при котором реакция осуществляется в одной фазе, а фазовые переходы в процессе синтеза в системе отсутствуют.

*Гомоцепные полимеры* – полимеры, основная цепь которых построена из одинаковых атомов (см. Карбоцепные полимеры).

*Графт-сополимер* – см. Привитой сополимер.

*Деполимеризация (частный случай деструкции)* – процесс последовательного отщепления мономерных звеньев от полимерной цепи. Сопровождается преимущественным образованием мономера.

*Деструкция полимеров* – необратимое изменение молекулярной массы и (или) химического состава элементарного звена макромолекул под влиянием физических, химических или биологических воздействий.

*Деформация полимеров* – изменение формы или объема полимерного материала под влиянием внешних энергетических полей.

*Дифференциальная кривая молекулярно-массового распределения (ММР)* – зависимость удельного приращения массовой доли полимера данной молекулярной массы от молекулярной массы полимера.

*Длина кинетической цепи* – количество последовательных элементарных актов переноса активного центра в цепном процессе.

*Домен* – элемент структуры полимера размером в несколько нанометров, в пределах которого прослеживается ближний порядок во взаимном расположении цепей или их элементов.

*Желатинизация* – см. Гелеобразование.

*Жидкокристаллическое (мезоморфное) состояние* – фазовое состояние (см.) полимера, промежуточное между кристаллическим и аморфным.

*Застудневание* – см. Гелеобразование.

*Изомерные полимеры* – полимеры, имеющие одинаковый химический состав, но различное строение элементарного звена (например, полиметилакрилат и поливинилацетат).

*Изоморфизм* – способность мономерных звеньев различного химического строения заменять друг друга в кристаллографической решетке без изменения ее параметров. Изоморфизм может проявляться в сополимерах, если соответствующие мономерные звенья, вводимые в макромолекулу, не изменяют значительных параметров кристаллографической решетки.

*Ингибирование полимеризации* – замедление суммарной скорости полимеризации.

*Ингибиторы* – вещества, приводящие к замедлению скорости полимеризации (см.).

*Индукционный период* – время, необходимое для зарождения кинетической цепи (см.).

*Иницирование* – начальная стадия синтеза полимеров, при которой происходит превращение небольшой доли молекул мономера в активные центры, способные присоединять к себе новые молекулы мономера с образованием растущей макромолекулы.

*Интегральная кривая молекулярно-массового распределения (ММР)* – зависимость массовой доли фракции полимера данной молекулярной массы от молекулярной массы полимера.

*Ионная полимеризация* – процесс синтеза полимеров, при котором активными центрами, возбуждающими цепную реакцию, являются ионы (см. Анионная, Катионная, Ионно-координационная полимеризация).

*Ионно-координационная полимеризация* – каталитический процесс образования макромолекул, в котором стадии разрыва  $\pi$ -связи в мономере предшествует возникновение координационного комплекса между ним и катализатором.

*Исключенный объем* – пространство, в пределах которого данная макромолекула не допускает присутствия других молекул.

*Карбоцепные полимеры* – полимеры, основная цепь которых состоит только из атомов углерода.

*Катионная (карбониевая) полимеризация* – механизм реакции полимеризации, протекающей с образованием иона карбония – полярного соединения с трехвалентным атомом углерода, несущим положительный заряд.

*Квазиэластичность* – см. Вынужденная высокоэластичность.

*Квантовый выход* – количество свободнорадикальных частиц, способных вызвать реакцию полимеризации, которое образуется в расчете на 1 квант затраченной энергии.



*Кинетическая гибкость* – см. Подвижность макромолекул.

*Кинетическая цепь* – последовательность элементарных реакций в цепных процессах (см. длина кинетической цепи).

*Коллигативные свойства растворов* – свойства, которые определяются только числом молекул, находящихся в системе.

*Конфигурация макромолекул* – определенное пространственное расположение атомов и атомных групп в цепи. Оно не может быть изменено путем вращения (поворота) отдельных частей звена (мера) или макромолекулы без разрыва химических связей.

*Конфигурационное звено* – составное звено полимерной цепи, содержащее один или более центров известной и вполне определенной стереоизомерии.

*Конфигурационное основное звено* – составное (элементарное) звено, конфигурация которого определена и известна хотя бы в одном центре стереоизомерии основной цепи макромолекулы.

*Конфигурационное повторяющееся звено* – наименьшая последовательность одного или более конфигурационных основных звеньев (см.), определяющая повторение конфигурации (см.) вдоль цепи макромолекулы.

*Конформация макромолекул* – форма полимерной цепи, обусловленная возможностью вращения звеньев вокруг валентных связей в результате теплового движения, не сопровождающегося разрушением химических связей между атомами и атомными группами. Вид поворотных изомеров, ротамеров (см. Гибкость макромолекулы).

*Коэффициент вязкости* – см. Эффективная вязкость.

*Коэффициент кристалличности* – см. Степень кристалличности.

*Кристаллизация* – процесс перехода полимера из аморфного в кристаллическое состояние. Кристаллизация является фазовым переходом, сопровождающимся скачкообразным изменением термодинамических параметров: внутренней энергии и удельного объема. При этом переходе происходит поглощение или выделение тепла (теплота кристаллизации).

*Кристаллиты* – наименьшие упорядоченные области в массе кристаллизующегося полимера, обладающие протяженностью в несколько сот ангстрем. Их можно рассматривать как единичные дефектные кристаллы.

*Кристаллическое состояние полимеров* – фазовое состояние (см.) полимеров, характеризующееся наличием как ближнего, так и дальнего ориентационного и координационного порядка во взаимном расположении элементов структуры. Наблюдается в твердом агрегатном состоянии.

*Ламель* – кристаллическая форма полимера, характеризующаяся складчатой конформацией (см.) макромолекул. Возникновение таких упорядоченных структур, сложенных наподобие ленты, обусловлено возникновением избыточной поверхностной энергии на поверхностях раздела фаз в процессе кристаллизации полимеров из растворов или расплавов.

*Лестничные полимеры* – полимеры, макромолекулы которых попарно сшиты регулярными химическими связями.

*Линейные полимеры* – полимеры, в макромолекулах которых атомы или атомные группы располагаются в виде цепи атомов или вытянутых в цепной последовательности циклов.

*Макроионы* – макромолекулы, содержащие функциональные группы с избытком или недостатком электронов.

*Макромолекула* – молекула высокомолекулярного соединения.

*Макрорадикалы* – макромолекулы, обладающие неспаренным электроном на внешней (валентной) орбитали одного из атомов.

*Мезоморфное состояние полимеров* (см. Жидкокристаллическое состояние).

*Межмолекулярные реакции* – реакции взаимодействия функциональных групп различных макромолекул друг с другом.

*Межфазная поликонденсация (поликонденсация на границе раздела фаз)* – реакция синтеза полимеров, протекающая на границе раздела двух несмешивающихся, но взаимодействующих жидкостей или жидкости и газа.

*Механическая деструкция (механодеструкция)* – снижение молекулярной массы полимеров при механических воздействиях, приводящих к разрывам основной цепи макромолекул и сопровождающееся образованием свободных радикалов.

*Механические свойства полимеров* – комплекс свойств, определяющих поведение полимеров при действии на них внешних сил (см. Реология полимеров).

*Механическое стеклование (стеклование в силовых полях)* – переход полимеров из высокоэластического в твердое стеклообразное состояние под воздействием энергетических полей, приводящих к резкому уменьшению сегментальной подвижности полимерных цепей.

*Молекулярно-массовое распределение (ММР)* – соотношение количества макромолекул различной молекулярной массы в данном образце полимера.

*Молекулярная упаковка в полимерах* – взаимное расположение макромолекул и их звеньев в пространстве, обусловленное их гибкостью, формой и взаимодействием.

*Молекулярный статистический клубок* – беспорядочно свернутая макромолекула.

*Монокристалл* – кристалл, все части которого относятся к одной и той же микроскопической кристаллографической решетке.

*Надмолекулярная структура полимеров* – особенности взаимной упаковки макромолекул и их ассоциатов в полимерном материале.

*Невозмущенные размеры молекулярного клубка* – размеры макромолекулы в растворителе, определяемые только длинами валентных связей и углами между ними. Реализуются только в тэта-условиях.

*Нематическая фаза* – жидкокристаллическая структура, центры тяжести частиц которой расположены случайным образом, в связи с чем в ней не существует дальнего координационного порядка. Оси всех частиц внутри элементарного объема одноосно-ориентированы.

*Неорганические полимеры* – полимеры, макромолекулы которых имеют главные цепи из неуглеродных атомов и не содержат органических боковых радикалов (“обрамляющих” групп).

*Нижняя критическая температура растворения (НКТР)* – температура, ниже которой ни при какой концентрации полимера в системе не наблюдается расслоения компонентов смеси (раствора).

*Обрыв кинетической цепи* – стадия цепного процесса, приводящая к исчезновению активного центра на частице.

*Обрыв цепи диспропорционированием* – вариант прекращения роста кинетической цепи, при котором происходит передача протона от одного радикала к другому с дезактивацией продуктов реакции (вариант “смерти” растущих макромолекул).

*Обрыв цепи рекомбинацией* – вариант превращения роста кинетической цепи, при котором происходит взаимодействие двух одинаковых или различных свободных радикалов (вариант “смерти” растущих макромолекул).

*Олигомеры* – низшие члены полимергомологического ряда, имеющие тот же химический состав, что и полимеры, но отличающиеся меньшей молекулярной массой и физическими свойствами, позволяющими разделять их на индивидуальные соединения.



**Ориентированное состояние полимеров** – специфическое состояние материала из линейных полимеров, характеризуемое тем, что составляющие эти материалы макромолекулы имеют преимущественное расположение осей вдоль некоторых направлений – осей ориентации – во всем объеме материала (см. Анизотропия свойств полимеров).

**Паропроницаемость полимеров** – см. Газо- и паропроницаемость полимеров.

**Пачки** – роевые, флуктуационные образования, состоящие из различных по количеству, но плотно и преимущественно параллельно расположенных макромолекул (или их сегментов).

**Первичная структура макромолекул** – порядок и способ чередования элементарных звеньев в полимерной цепи.

**Передача кинетической цепи** – элементарный акт процесса полимеризации, приводящий к переносу активного центра от макрорадикала на другую частицу (так называемый передатчик цепи). Приводит к прекращению роста материальной цепи полимера (вариант “смерти” растущих макромолекул).

**Персистентная длина** – средняя длина проекции бесконечно длинной цепи на направление первого звена макромолекулы.

**Пластичность** – способность твердых полимерных материалов развивать необратимые (истинно остаточные) деформации при приложении внешнего поля механических сил.

**Плейномеры** – средномолекулярные продукты синтеза полимеров, которые уже не могут быть разделены на индивидуальные соединения. Средние члены полимергомологического ряда.

**Подвижность макромолекул (кинетическая гибкость)** – способность полимерных цепей изменять свою конформацию под влиянием внешних энергетических полей. Размер сегмента (см.) макромолекулы зависит от скорости приложения внешних воздействий (гидродинамических, механических, электромагнитных).

**Ползучесть полимеров (крип)** – процесс нарастания деформации материала во времени в режиме постоянного его нагружения.

**Полидисперсность** – см. Молекулярно-массовое распределение.

**Поликонденсация** – реакция соединения молекул в полимерную цепь, представляющая собой совокупность последовательных бимолекулярных реакций.

**Поликонденсация на границе раздела фаз** – см. Межфазная поликонденсация.

**Поликонденсация в расплаве** – способ проведения синтеза полимеров методом поликонденсации в отсутствие растворителя или разбавителя. Образующийся в этом процессе полимер находится в расплавленном состоянии.

**Поликонденсация в растворе** – способ проведения синтеза полимеров методом поликонденсации, при котором и мономеры, и полимер находятся в одной жидкой фазе в растворенном состоянии.

**Полимер** – высокомолекулярное соединение, молекулы которого (макромолекулы) состоят из большого числа одинаковых или различных группировок (звеньев), соединенных внутри- и межмолекулярными (реже) ковалентными связями.

**Полимер атактический** – полимер, в макромолекулах которого беспорядочно (статистически) чередуются асимметрические атомы углерода D- и L-конфигурации.

**Полимер изотактический** – высокомолекулярное соединение, макромолекулы которого имеют цепное строение, описываемое одной последовательностью одинаковых конфигурационных основных звеньев (см.).

**Полимер синдиотактический** – высокомолекулярное соединение, строение макромолекулы которого может быть описано чередующейся последовательностью конфигурационных основных звеньев (см.), являющихся энантиомер-

ными по отношению друг к другу (повторяющиеся звенья имеют конфигурации, противоположные конфигурациям соседних с ними звеньев).

**Полимер тактический** – высокомолекулярное соединение, строение макромолекул которого может быть описано одной последовательностью одинаковых конфигурационных повторяющихся звеньев (см.).

**Полимераналогичные превращения** – химические реакции боковых групп или атомов основной цепи с низкомолекулярными соединениями, протекающие без разрыва химических связей между звеньями макромолекулы и не приводящие к изменению строения ее скелета. Принимается, что степень полимеризации при этом остается постоянной.

**Полимергомология** – макромолекулы, состоящие из одинаковых звеньев, но имеющие разную длину (см. Молекулярно-массовое распределение).

**Полимеризация** – реакция соединения молекул мономера между собой, протекающая по цепному механизму.

**Полимеризация газофазная** – способ синтеза полимеров, при котором реакция полимеризации начинается в результате инициирования (см.) мономеров, находящихся в газообразном состоянии.

**Полимеризация в массе (в блоке)** – способ проведения полимеризации, при котором исходный мономер находится в жидкой фазе в неразбавленном виде.

**Полимеризация в растворе (“лаковая” полимеризация)** – процесс образования полимера с использованием в качестве реакционной среды вещества, являющегося растворителем как для мономера, так и для образующегося полимера (см. Гомофазная полимеризация).

**Полимеризация суспензионная (микроблочная, бисерная, жемчужная, гранулярная)** – способ гетерофазного (см.) синтеза полимеров, осуществляемого в каплях мономера, диспергированного в жидкой среде.

**Полимеризация эмульсионная** – способ гетерофазного синтеза полимеров, осуществляемый в среде с высокоразвитой поверхностью раздела между несмешивающимися фазами, одна из которых содержит мономер.

**Полимеризация стереоспецифическая** – реакция получения тактического полимера (см.).

**Полимерная смесь (полисмесь)** – физическая смесь двух или более различных полимеров или сополимеров, которые не связаны в твердом состоянии ковалентными связями.

**Полиморфизм** – существование различных кристаллических модификаций у полимеров одинакового химического строения. Может быть обусловлен конформационными различиями макромолекул, а также различной упаковкой макромолекул, имеющих одинаковую конформацию.

**Полирекомбинация** – процесс синтеза полимеров, в котором рост цепей происходит в результате взаимодействия разнородных растущих макрорадикалов.

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

**Пост-эффект (пост-полимеризация)** – нестационарное протекание реакции от момента прекращения инициирования до ее практически полной остановки (обрыва кинетической цепи).

**Пре-эффект** – нестационарное состояние реакции полимеризации от момента начала инициирования до установления стационарного процесса синтеза.

**Приведенная вязкость** – отношение удельной вязкости раствора полимера к его концентрации.

**Привитой сополимер (графт-сополимер)** – разветвленный сополимер, у которого основная цепь состоит из звеньев одного мономера, а к ней присоединена одна или больше боковых цепей, построенных из звеньев другого мономера.

**Прочность полимера** – свойство материала сопротивляться разрушению под действием механических напряжений.

**Равновесная гибкость макромолекул** – способность к конформационным переходам цепи, окруженной другими молекулами (соседние макромолекулы, молекулы растворителя и т. п.).

**Радиационно-химический выход** – число кинетических цепей, образующихся при поглощении 100 эВ энергии.

**Разрушение** – нарушение сплошности материала, его разрыв, приводящий к образованию новых поверхностей.

**Разветвленные полимеры** – полимеры, в основной цепи которых имеются статистически или регулярно расположенные ответвления. Химическая природа основной цепи и ветвлений идентична.

**Рославы полимеров** – жидкое агрегатное состояние несшитых полимеров, способных к вязкому течению при деформации.

**Растворы концентрированные** – растворы, в которых  $C > [\eta]^{-1}$  и макромолекулы растворенного полимера взаимодействуют друг с другом.

**Растворы разбавленные** – растворы, в которых макромолекулы находятся друг от друга на расстояниях, превышающих их собственные геометрические размеры, и их взаимодействием можно пренебречь:  $C < [\eta]^{-1}$ .

**Реактопласты** – полимеры различной химической природы, которые в процессе нагревания необратимо переходят в неплавкое и нерастворимое состояние.

**Реакционная способность мономеров** – способность мономеров вступать в реакции, приводящие к образованию макромолекул.

**Реакция сшивания** – реакция, в результате которой образуется сетка макромолекул, соединенных межцепными ковалентными мостиками. Придает полимерным материалам нерастворимость, неплавкость, увеличение упругости, прочности. Частные случаи: вулканизация, отверждение, радиационное сшивание.

**Регулярность повторяемости (структурная изомерия)** – регулярность, с которой повторение данной конфигурации следует вдоль полимерной цепи.

**Регулярно-чередующийся сополимер** – полимер, содержащий звенья различных мономеров в эквивалентных количествах и с правильным чередованием их вдоль цепи.

**Рекомбинационное присоединение** – полимераналогичные превращения (см.), протекающие в результате взаимодействия макрорадикалов с низкомолекулярными свободными радикалами.

**Релаксация** – процесс, связанный с переходом системы из нестабильного состояния в стабильное (временной процесс).

**Реология полимеров** – наука, изучающая деформационные свойства полимерных материалов.

**Рост (продолжение) кинетической цепи** – элементарные стадии цепной реакции, протекающие с сохранением свободной валентности или другого активного центра. При полимеризации на этой стадии происходит присоединение мономера к растущему концу полимерной цепи, приводящее к удлинению макрорадикала с сохранением его свойств.

**Свободный объем** – флуктуационные неплотности упаковки макромолекул, обуславливающие возможность их теплового сегментального движения.

**Сегмент макромолекулы** – статистический элемент гипотетической цепи, адекватно моделирующий способность реальной макромолекулы к конформационным переходам в результате теплового движения (статистический сегмент) или под влиянием внешних энергетических полей (кинетический сегмент).

**Сетчатые полимеры** – см. сшитые полимеры.

**Скелетная гибкость макромолекул** – способность к конформационным переходам изолированной цепи. В изотермических условиях зависит только от химического строения макромолекулы. Определяется высотой потенциального барьера, препятствующего свободному вращению звеньев.

**Смектическая фаза** – жидкокристаллическая структура, в которой центры тяжести макромолекул расположены в равноудаленных слоевых плоскостях. Макромолекулы могут располагаться в слоях своими продольными осями как перпендикулярно, так и под некоторым углом.

**Сольватация** – взаимодействие разнородных молекул в растворе.

**Сомономер** – мономер, участвующий в реакции сополимеризации.

**Сополиконденсация (совместная поликонденсация)** – реакция синтеза сополимера, в которой участвуют три или более различных мономеров.

**Сополимеризация** – реакция синтеза полимеров, при которой одновременно полимеризуются два или более различных мономеров.

**Сополимер** – полимер, макромолекулы которого содержат звенья различной химической природы.

**Сополимер статистический** – сополимер, в котором вероятность нахождения данного мономерного звена в заданном месте полимерной цепи не зависит от природы соседних с этим местом звеньев.

**Спинодаль** – кривая на диаграмме состояния смеси полимер – полимер или полимер – растворитель, отвечающая составу фаз, находящихся в метастабильном состоянии при различных температурах: она является границей между метастабильным и нестабильным состояниями смесей. Определяет границы метастабильного состояния.

**Спирополимеры** – полициклические высокомолекулярные соединения, циклы в которых соединены через один общий атом.

**Стеклование полимера** – агрегатный переход полимера из высокоэластического в стеклообразное состояние, связанный с уменьшением кинетической активности (подвижности) его звеньев, сегментов.

**Степень кристалличности** – величина, показывающая долю полимера (по массе или объему), которая является кристаллической, т. е. имеет и ближний, и дальний порядок (как координационный, так и ориентационный).

**Степень набухания** – количество поглощенной полимером жидкости, отнесенное к единице массы или объема полимера.

**Степень полимеризации** – число мономерных единиц в одной среднестатистической макромолекуле.

**Степень сшивания (плотность сшивания)** – доля общего количества звеньев полимера, которые вовлекаются в образование сетчатого полимера.

**Структура полимера** – все уровни взаимного расположения в пространстве элементов полимерного материала: звеньев и сегментов макромолекул (первичная структура – молекулярный уровень), ассоциатов макромолекул (надмолекулярный уровень); геометрические формы и расположение надмолекулярных структур (морфология).

**Структурная вязкость** – степень различия эффективной вязкости расплавов или концентрированных растворов полимеров при малых и больших напряжениях сдвига.

**Структурная изомерия** – см. Регулярность повторяемости.

**Структурное стеклование** – агрегатный переход от высокоэластического к твердому стеклообразному состоянию, обусловленный уменьшением сегментальной подвижности макромолекул в результате понижения температуры.

**Студнеобразование** – см. Гелеобразование.

**Студни (гели)** – поликомпонентные системы, состоящие из высокомолекулярного вещества и низкомолекулярной жидкости с преобладающим содержанием последней и проявляющие способность к высокой обратимой деформации при практическом отсутствии текучести.

**Ступенчатая полимеризация** – реакция образования полимера путем последовательного присоединения молекул сначала к себе подобной, а затем и к растущей молекуле с миграцией атома или группы атомов.

**Сферолиты** – надмолекулярные трехмерные поликристаллические образования, обладающие сферической симметрией относительно центра. Построены из микрофибрилл, расходящихся радиально от центра.

**Шитые (трехмерные, сетчатые, пространственные) полимеры** – полимеры, цепи которых соединены между собой статистически расположенными химическими связями с образованием единой пространственной структуры (полимерной сетки).

**Твердофазная поликонденсация** – поликонденсация двух- и полифункциональных веществ, находящихся в кристаллическом или стеклообразном состоянии.

**Твердофазная полимеризация** – полимеризация мономеров, находящихся в кристаллическом (или в стеклообразном) состоянии.

**Текстура полимера** – ориентированное состояние кристаллизующихся полимеров, которое характеризуется определенным преимущественным расположением кристаллитов и соответствующей анизотропией свойств (см.).

**Теломеризация** – цепная реакция неопределенного соединения (мономера, или “таксогена”) с каким-либо веществом (“телогеном”), в результате которой образуется разделяющаяся смесь гомологических низкомолекулярных соединений (теломеров).

**Температура ВКТР** – см. Верхняя критическая температура растворения.

**Температура НКТР** – см. Нижняя критическая температура растворения.

**Температура кристаллизации полимера** – температура, при которой происходит возникновение дальнего порядка во взаимном расположении сегментов макромолекул.

**Температура осаждения** – температура, при которой становится возможным визуальное определение мутности растворов полимеров.

**Температура плавления** – температура, при которой происходит плавление кристаллической фазы полимера.

**Температура размягчения полимеров** – температура, при которой в процессе нагревания резко возрастает деформируемость образца под влиянием заданной нагрузки.

**Температура стеклования** – температура, выше которой начинает “размораживаться” сегментальная подвижность в аморфном полимере. Вязкость полимера в стеклообразном состоянии достигает  $10^{12}$  Па · с.

**Температура текучести полимера** – температура, при которой полимер при нагревании переходит из высокоэластического состояния в вязкотекучее.

**Тэта-температура (температура Флори,  $\theta$ -температура)** – температура, при которой взаимодействие между полимером и растворителем отсутствует. Клубки макромолекул имеют невозмущенные размеры (см.). Ниже этой температуры полимер теряет способность растворяться.

**Температура хрупкости** – температура, при которой полимер разрушается в момент достижения предела вынужденной эластичности.

**Термодинамическая гибкость** – способность макромолекулы к конформационным переходам в термодинамически равновесном состоянии под влиянием бесконечно медленных тепловых воздействий.

**Термопласты** – полимеры различной химической природы, способные к многократному повторению цикла нагрев – охлаждение без изменения комплекса физических свойств.

**Теоретическая прочность твердого тела** – прочность тела с идеальной структурой (без повреждений и дефектов) при температуре абсолютного нуля (т. е. в отсутствие теплового движения) при однородной статической деформации растяжения и сдвига.

**Терполимер** – сополимер, в котором расположение двух (трех, четырех и более) химически различающихся звеньев образует нерегулярную последовательность.

**Тиксотропия** – кинетика обратимого изменения реологических свойств полимеров в вязкотекучем состоянии, происходящего под влиянием приложенного внешнего силового поля.

**Точка гелеобразования** – момент, в который полимерная система теряет текучесть.

**Трехмерные полимеры** – см. Шитые полимеры.

**Транскристаллизация** – кристаллизация, предполагающая образование большого числа зародышей на поверхности расплава.

**Турбулентность эластическая** – нарушение стабильности потока концентрированного раствора или расплава полимера, проявляющееся в искажении формы струи жидкости, вытекающей из капилляра.

**Удельная вязкость раствора** – приращение вязкости (обусловленное добавлением к растворителю полимера), отнесенное к вязкости чистого растворителя.

**Удельный парциальный объем растворенного полимера  $\bar{v}$**  – отношение объема  $V$  к массе  $m$  полимера в растворе:  $V/m$ ;  $\bar{v} = 1/C_0 - (1/\rho)[1/(1 - C_m)]$ , где  $C_0$  – объемная концентрация (г/см<sup>3</sup>, кг/м<sup>3</sup>);  $C_m$  – массовая концентрация (г/г, кг/кг);  $\rho$  – плотность растворителя (г/см<sup>3</sup>, кг/м<sup>3</sup>).

**Упругая деформация** – способность материала полностью восстанавливать исходную форму после снятия нагрузки; во многих случаях описывается законом Гука.

**Упругость** – способность полимерного материала мгновенно восстанавливать форму после прекращения действия внешних сил. Характеризуется модулем упругости (начальным модулем).

**Фаза** – физически однородная часть системы, характеризующаяся определенным термодинамическим потенциалом.

**Фазовые превращения полимеров (фазовые переходы)** – переходы полимера из одного фазового состояния в другое, происходящие при изменении температуры, давления или другого внешнего термодинамического фактора и сопровождающиеся изменением взаимного расположения элементов структур и скачкообразным изменением термодинамических и структурных характеристик полимерной системы.

**Фибрилла** – нитевидное надмолекулярное образование с чередующимися кристаллическими и аморфными областями, с поперечным сечением примерно таким же, как поперечное сечение кристаллитов.

**Физические состояния полимеров** – состояния полимеров, различающиеся взаимным расположением элементов структуры (см. Фазовые превращения полимеров) и их подвижностью (см. Агрегатные состояния полимеров).

**Форполимер, предполимер** – олигомер (см.), молекулы которого содержат реакционноспособные группы, обеспечивающие возможность роста цепей с образованием высокомолекулярного соединения.

**Фракционирование полимеров** – разделение полимеров на части (фракции), более или менее однородные по молекулярной массе, степени стереорегулярности (для гомополимеров) или по составу (для сополимеров).

**Холестерическая фаза** – жидкокристаллическая структура, в которой проявляется только ориентационный порядок, а координационный (дальний) – отсутствует. Направление осей полимерных цепей непрерывно меняется, в ре-

зультате чего макромолекулы закручены вокруг осей, перпендикулярных продольным осям макромолекул.

**Хрупкость** – способность стеклообразных полимеров разрушаться при малых деформациях – меньших, чем деформация, соответствующая пределу вынужденной эластичности.

**Цепная реакция** – механизм синтеза полимеров, при котором превращение мономеров в полимер осуществляется путем последовательного чередования нескольких реакций активных центров с их сохранением в течение всего процесса синтеза.

**Эластичность** – см. Высокоэластичность.

**Элементарное звено макромолекулы (мономерное звено, повторяющееся звено)** – наименьшая часть полимерной цепи, которая при многократном повторении образует макромолекулу.

**Элементоорганические полимеры** – полимеры с неорганическими главными цепями молекул, содержащие в боковой цепи органические радикалы (полисилоксаны, полиалюмоксаны, полититаноксаны).

**Эпитаксия** – направленный рост кристаллов одного вещества на подложке другого.

**Эффективная вязкость** – коэффициент вязкости аномально вязкой жидкости, определенный при данных напряжении сдвига (или градиенте скорости сдвига) и температуре.

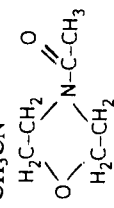
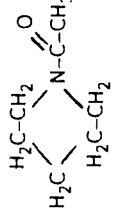

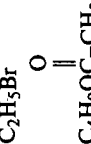
**Эффективность иницирования** – доля образующихся в результате тех или иных реакций радикалов, которые принимают участие в иницировании реакции полимеризации.

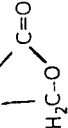
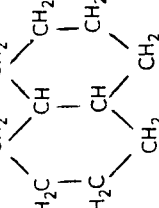
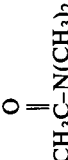
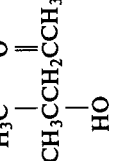
## 2. Физико-химические характеристики некоторых волокнообразующих полимеров


Полимер	Элементарное звено	Плавление		Плотность, кг/м <sup>3</sup>		T <sub>с</sub> , К		
		T <sub>пл</sub> , К	$\frac{\Delta H}{\kappa Дж/моль}$	$\frac{\Delta S}{\kappa Дж/(моль \cdot К)}$	$\rho_x$		$\rho_a$	$\alpha_T$
Полиэтилен высокой плотности	~CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ~	414	8,34	20,14	1090	852	2,80	153
Полипропилен ( $\alpha$ -форма)	~CH <sub>2</sub> -CH~   CH <sub>3</sub>	450	10,89	24,28	936	850	1,12	259
Целлолоза-1	~C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> ~   ~NH-CH-CO~	(730) (650)	- 18,37	- 28,26	1568 1501	1302 1309	3,25 2,22	(493) 447
Фиброин	~NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CO~   R <sub>1</sub>	498	21,37	42,91	1230	1080	1,34	325
Поликапроамид ( $\gamma$ -форма)	~NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> NH-OC(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CO~	508	47,73	93,96	1225	1112	1,93	323
Полигексаметилен-адипамид	~O-CH <sub>2</sub> ~ ~CH <sub>2</sub> CHCl~	455 490	7,46 11,86	16,39 24,20	1500 1520	1250 1390	0,81 4,00	213 357
Полиоксиметилен	~CH <sub>2</sub> CHCl~	590	5,31	9,25	1283	1162	2,97	378
Поливинилхлорид	~CH <sub>2</sub> CHCN~	542	23,05	42,74	1455	1335	1,73	352
Полиакрилонитрил	~O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O-OCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CO~	510	-	-	1346	1268	3,40	358
Полиэтилентерефталат	~CH <sub>2</sub> CHON~	580	17,75	30,62	1375	1286	3,70	448
Поливинилловый спирт	~[C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> -(OCOSCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]~	480	8,54	17,72	1430	1320	3,29	303
Триацетат целлюлозы	~CH <sub>2</sub> CHF~	500	6,12	12,25	2322	2275	6,95	223
Поливинилиденфторид	~CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> ~	845	42,84	50,70	1458	1386	0,08	620
Поли- <i>п</i> -фенилен-терефталамид	~[NHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH-OCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CO]~							

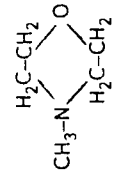
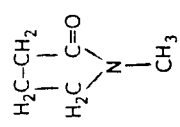

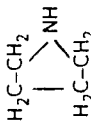
Примечания:  $\rho_x$  – плотность кристаллической,  $\rho_a$  – плотность аморфной фазы; T<sub>с</sub> – температура стеклования; в скобках приведены экстраполированные значения T<sub>пл</sub> и T<sub>с</sub>.

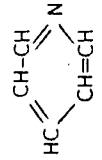
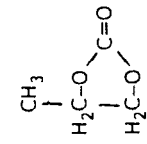
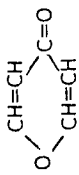
## 3. Физико-химические характеристики некоторых органических растворителей

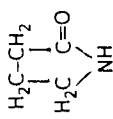
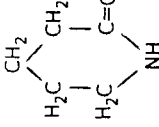
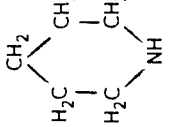
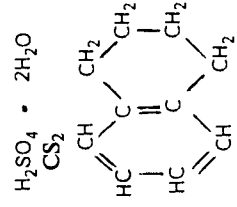
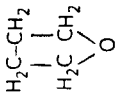
Растворитель	Формула	M <sub>0</sub>	t <sub>нп</sub> , °C	t <sub>c</sub> , °C	ρ <sub>25</sub> , кг/м <sup>3</sup>	L <sub>0</sub> , кДж/моль	n
Алипонитрил	NC(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CN	108	1,0	295,0	951,2	71,08	1,4597
Анилин	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	93	-6,1	184,4	1026,8	46,96	1,5863
Ацетамид	CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub>	59	82,5	222,0	1159,1	57,33	1,4274
Ацетон	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	58	-95,35	92,0 (при 4,3 кПа)	790,8	24,97	1,3591
Ацетонитрил	CH <sub>3</sub> CN	41	-44,9	56,2	782,2	33,44	1,3441
N-ацетилморфлин		131	-	239,0	917,0	68,46	-
N-ацетилпиперидин		127	106,0	227,0	979,6	65,10	-
Бензол	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78	5,5	80,1	874,0	33,89	1,5011
Бензонитрил	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CN	103	-13,0	191,0	1010,2	51,75	1,5289
Бромбензол	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br	157	-30,6	156,2	1494,8	48,16	1,5625
Бромпропан	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Br	123	-	70,9	1352,9	32,14	1,4341
Бромциклогексан		163	-	163,0	1329,0	49,63	1,4956
Бромэтан	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	109	-119,5	38,4	1458,5	27,26	1,4219
Бутилацетат		116	-73,8	126,1	882,2	35,90	1,3941

n-Бутанол	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	74	-79,9	117,5	809,8	40,41	1,3993
γ-Бутиролактон		86	-42,0	204,0	1128,6	59,21	1,4360
γ-Бутиронитрил	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	69	-111,9	117,4	795,4	39,18	1,3860
Вода	H <sub>2</sub> O	18	0	100,0	997,1	37,19	1,3333
n-Гексан	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	86	-95,3	69,0	659,3	31,85	1,3750
Гексафторизопропанол	(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHON	168	-3,4	58,3	1596,0	26,94	1,2753
n-Гептан	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	100	-90,6	98,4	683,8	36,58	1,3855
Гидроксиацетонитрил	HOCH <sub>2</sub> CN	57	-	183,0	-	46,93	-
α-Гидроксипропиони-трил	CH <sub>3</sub> CHONCN	71	-	182,0	-	50,62	-
β-Гидроксипропиони-трил	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	71	-	220,0	-	56,98	-
Глицерин	HOCH <sub>2</sub> CHONCH <sub>2</sub> OH	92	17,9	290,0	1259,4	52,37	1,4743
Декалин		138	-43,0	196,0	896,3	57,24	1,5050
Диметилацетамид (ДМАА)		87	-20,0	165,3	944,5	47,20	1,4356
Диацетоновый спирт		116	-	164,0	950,6	47,91	1,4295

Растворитель	Формула	M <sub>0</sub>	t <sub>пл.</sub> , °C	t <sub>к.</sub> , °C	ρ <sub>25</sub> , кг/м <sup>3</sup>	L <sub>0</sub> , кДж/моль	n
Диоксан-1,4		88	11,8	101,3	1033,7	35,72	1,4224
Диметилкарбонат	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CO	90	-	90,0	-	34,73	-
Диметилсульфоксид (ДМСО)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	78	18,4	189,0	1101,4	53,06	1,4783
Диметилсульфон	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	94	-	238,0	-	53,17	-
Диметилформамид (ДМФ)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NCH=O	73	-61,0	153,0	944,3	47,60	1,4269
Дифенил	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	154	71	255,5	1156,0	73,23	1,5873
Дихлорэтан-1,2	ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	99	-35,5	83,7	(тв.) 1259,0	34,32	1,4444
Диэтилкарбонат	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>2</sub> CO	113	-	126,3	-	36,46	-
Диэтиловый эфир	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	74	-116,2	34,6	718,5	27,17	1,3542
Диэтилсульфон	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	122	-	248,0	-	62,35	-
Диметилфосфат	(CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> P(OH)=O	126	-	167,0	-	50,50	-
Дихлоруксусная кислота	Cl <sub>2</sub> CHCOOH	129	5,5	194,0	1563,4	56,73	1,4659
Дизопропиловый эфир	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOSCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	102	-85,9	68,5	728,1	29,16	1,3689
o-Крезол	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	108	31,0	191,0	1046,5	56,02	1,5453
m-Крезол	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	108	11,9	202,2	1034,0	52,84	1,5395
n-Крезол	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	108	35,5	202,0	1034,7	51,74	1,5395
m-Ксилол	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	106	-47,9	139,1	864,3	44,60	1,4972
n-Ксилол	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	106	-25,2	144,4	880,2	45,36	1,4958
n-Ксилол	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	106	13,2	138,4	861,1	42,36	1,4958
ε-Капролактам	HN(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CO	113	69,0	262,0	1028,0	64,10	1,4790
			(139,0 при 1,6 кПа)	(при 70 °C)			(при 70 °C)

Кислота уксусная	CH <sub>3</sub> COOH	60	16,6	118,5	1049,0	24,39	1,3697
Кислота муравьиная	HCOOH	46	8,2	100,5	1220,0	35,80	1,3714
Кислота пропионовая	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	74	-19,7	141,3	998,7	43,05	1,3859
Кислота масляная	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	88	-5,3	163,2	957,7	45,87	1,3980
Метанол	CH <sub>3</sub> OH	32	-97,0	64,7	792,8	38,49	1,3286
Метилацетат	CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>	74	-98,1	56,3	928,4	31,78	1,3619
Метилэтилкетон	CH <sub>3</sub> COC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	72	-85,9	79,6	805,2	32,18	1,3789
Малонитрил	NCCH <sub>2</sub> CN	66	-	219,0	-	56,73	-
β-Метоксипропионитрил	CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	85	-	165,5	-	47,31	-
N-Метилморфолин		87	12,0	123,0	-	42,61	-
Метилхлорид	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	85	-96,7	40,2	1334,8	28,08	1,4246
N-Метилпирролидон		99	-24,4	202,0	1027,0	-	1,4640
Нитробензол	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>	123	5,7	210,9	1173,2	40,82	1,5529
Нитрометан	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	61	-29,0	101,0	1129,7	35,35	1,3797
Нитроэтан	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	75	-89,5	114,8	1050,6	41,65	1,3919
n-Октан	C <sub>6</sub> H <sub>16</sub>	114	-56,8	125,7	702,8	41,98	1,3976
Пропиленоксид		58	-	35,0	859	26,18	1,3667
Пирролидин		71	-	88,5	857,6	35,15	1,4428

Растворитель	Формула	$M_0$	$t_{пл}, ^\circ C$	$t_{к}, ^\circ C$	$\rho_{25}, \text{кг/м}^3$	$L_0, \text{кДж/моль}$	$n$
Пиридин		79	-42,0	115,6	977,9	35,57	1,5092
Пропанол-1	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	60	-127,0	97,2	804,4	45,36	1,3850
Пропанол-2	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	60	-89,5	82,3	785,5	44,25	1,3776
Пропиленкарбонат		103	-	232,5	-	59,62	-
$\gamma$ -Пирон		96	32,5	216,5	-	56,58	-
Пропионитрил	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$	55	-91,9	97,1	786,7	36,05	1,3683
Пропилформат	$\text{HCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	88	-92,5	81,3	-	31,81	-
Пропилацетат	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_3$	102	-92,5	101,8	847,0	36,63	-

$\alpha$ -Пирролидон		85	24,6	245,0	1120,0	61,15	-
$\alpha$ -Пиперидон		99	39,5	256,0	-	63,66	-
$\alpha$ -Пиперидин		85	-9,0	106,0	803,2	37,48	1,4530
Серная кислота	$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	134	-39,0	167,0	1650,0	-	1,4053
Сероуглерод	$\text{CS}_2$	76	-111,0	46,3	1263,2	26,82	1,6315
Тетралин		132	-35,8	207,6	973,8	43,91	1,5453
Тetraгидрофуран		72	-65,0	64,5	888,0	31,04	1,4076

Растворитель	Формула	$M_0$	$t_{пр}, ^\circ\text{C}$	$t_k, ^\circ\text{C}$	$\rho_{25}, \text{кг/м}^3$	$L_0, \text{кДж/моль}$	$n$
сим-Тетралорэтан	$\text{C}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}_2$	168	-42,5	146,0	1602,0	43,99	1,5010
Тетралорэтилен	$\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$	166	-22,2	121,2	1622,6	34,78	1,5053
Толуол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	92	-95,1	110,8	867,0	38,04	1,4969
Трибромметан	$\text{CHBr}_3$	253	7,7	149,5	2891,2	46,75	1,6005
Трихлоруксусная кислота	$\text{Cl}_3\text{CCOOH}$	163	59,2	197,6	1623,8	57,61	—
Трифторуксусная кислота	$\text{F}_3\text{CCOOH}$	114	-15,5	72,4	1489,0	32,42	1,2850
Фенол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	94	42,3	182,0	1070,5	46,92	1,5509
Формамид	$\text{HCONH}_2$	45	2,6	210,7	1139,4	40,33	1,4475
Хлорбензол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	112	-45,2	131,7	1106,6	43,20	1,5248
Хлоруксусная кислота	$\text{ClCH}_2\text{COOH}$	94,5	61,2	189,0	1370,5	—	1,4297
Хлороформ	$\text{CHCl}_3$	119	-63,5	61,5	1498,0	30,50	1,4460
o-Хлорфенол	$\text{ClC}_6\text{H}_4\text{OH}$	128	8,8	175,6	1235,0	52,43	—
Циклогексан	$\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$	84	6,5	80,9	778,7	33,06	1,4290
Циклогексанол	$\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	100	-25,4	161,5	962,4	44,71	1,4650
Циклогексанон	$\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2$	98	-31,2	155,7	947,8	45,08	1,4507
Циклопентан	$\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$	70	-93,8	49,3	751,0	28,67	1,4039
Циклопентанон	$\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2$	84	-51,3	130,6	948,0	40,97	1,4366
Тетрахлорид углерода	$\text{CCl}_4$	154	-23,0	77,8	1594,2	32,98	1,4603
Этанол	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46	-110,5	78,3	789,3	33,39	1,3616
Этилацетат	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OOCCH}_3$	88	—	77,1	901,0	33,21	1,3700
Этилбензол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$	106	-93,9	136,1	866,9	—	1,4959
Этиленгликоль	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	62	-15,6	197,8	1108,8	57,15	1,4318
Этиленкарбонат	$\text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2$	88	—	238,0	—	63,90	—
Этилформиат	$\text{HCOOC}_2\text{H}_5$	74	—	54,3	916,8	29,12	1,3597
Этиленхлоргидрин	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	80	-67,5	128,6	1198,8	42,53	1,4419

Примечания. Плотность растворителя  $\rho$  может быть рассчитана на основании рефрактометрических данных по формуле  $\rho = 3M_0(n^2 - 1)/(n^2 + 2)/(4\pi N_A \alpha_n)$ , где  $M_0$  — молекулярная масса растворителя;  $N_A$  — число Авогадро;  $\alpha_n$  — мольная поляризуемость;  $n$  — показатель преломления.

Скрытая теплота парообразования  $L_0$  оценивается по следующим эмпирическим уравнениям:

$$\text{уравнение Уокера } L_0 = 5075 + 3443 \cdot 10^{-2} t_k + 2299 \cdot 10^{-5} t_k^2 + 1262 \cdot 10^{-7} t_k^3, \text{ где } t_k - \text{температура кипения жидкости, } ^\circ\text{C};$$

$$\text{уравнение Гильдебранда } L_0 = 23,7 T_k + 0,02 T_k^2 - 2950, \text{ где } T_k - \text{температура кипения жидкости, К, при } 0,1 \text{ МПа.}$$



4. Эбулиоскопические константы  $K_b$  некоторых растворителей ( $t_k$  — температура кипения)

Растворитель	$t_k, ^\circ\text{C}$	$K_b$	
		Эксперимент	Расчет
Ацетон	56,3	1,72	1,72
Бензол	80,1	2,61	2,62
Вода	100,0	0,52	0,51
Декалин	191,7	5,76	6,04
Диметилсульфоксид	189,0	3,00	3,06
Диметилформамид	151,5	3,40	3,26
Диоксан	101,3	3,13	3,23
Дихлорметан	40,1	2,60	2,47
Дихлорэтан-1,2	60,0	3,44	3,31
Диэтиловый эфир	35,6	2,16	2,14
Метиловый спирт	64,6	0,78	0,86
Муравьиная кислота	100,7	2,40	2,31
Нафталин	218,0	5,80	—
Нитробензол	210,8	5,24	—
Нитрометан	102,0	1,86	2,07
Пиридин	115,8	2,69	2,89
Пропиловый спирт	97,3	1,73	1,68
Тетралин	207,3	5,58	5,78
Тetraгидрофуран	64,5	3,10	3,00
Тетрахлорэтилен	121,9	5,50	6,19
Толуол	110,6	3,84	3,36
Уксусная кислота	118,1	3,07	3,14
Уксусный ангидрид	140,0	3,53	3,62
Хлорбензол	132,0	4,15	4,20
Хлороформ	60,1	3,66	3,75
Циклогексан	81,5	2,75	2,86
Тетрахлорид углерода	76,8	5,00	5,25
Этиловый спирт	78,4	1,20	1,10
Фенол	182,1	3,60	—

5. Криоскопические константы  $K_k$  некоторых растворителей ( $t_{пл}$  — температура плавления)

Растворитель	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$K_k$	
		Эксперимент	Расчет
Ацетон	-95,4	2,40	2,86
Бензол	5,5	5,10	5,07
Вода	0	1,86	1,86
Диметилсульфоксид	18,4	4,52	4,34
Диоксан	11,7	4,63	4,71
o-Крезол	30,0	5,60	6,06
n-Крезол	37,0	7,00	7,26
n-Ксилол	16,0	4,30	4,20

Приложение 5 (окончание)

Растворитель	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$K_k$	
		Эксперимент	Расчет
Муравьиная кислота	8,4	2,77	2,67
Нафталин	80,1	6,90	6,90
Нитробензол	5,7	6,90	6,83
Серная кислота $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-39,5	4,80	5,00
Трихлоруксусная кислота	57,5	12,10	10,73
Уксусная кислота	16,5	3,90	3,57
Хлороформ	-63,2	4,90	4,73
Циклогексан	6,2	20,20	—
Циклогексанол	23,6	38,20	40,90
Тетрахлорид углерода	23,8-28,6	2,98	2,98

6. Константы  $K_1$  и  $\alpha$  в уравнении Марка-Хаувинка-Флори

Полимер	Растворитель	$t, ^\circ\text{C}$	$K_1 \cdot 10^4, \text{дл/г}$	$\alpha$
Полиэтилен высокой плотности	Декалин	135	4,60	0,73
	o-Ксилол	105	1,76	0,83
	Тетралин	80	8,80	0,64
Полипропилен изотактический	$\alpha$ -Хлорнафталин	125	1,84	0,78
	n-Ксилол	85	9,60	0,63
	Декалин	135	1,04	0,80
Полистирол	Тетралин	135	0,80	0,80
	Толуол	85	9,60	0,63
	$\alpha$ -Хлорнафталин	145	0,49	0,80
	Бензол	25	4,17	0,60
	Толуол	25	1,18	0,72
Поливинилхлорид	Хлороформ	25	1,12	0,73
	Циклогексанон	25	0,14	1,00
	Тetraгидрофуран	25	4,98	0,69
	Диметилформамид	25	2,07	0,79
	Вода	25	5,95	0,63
Поливиниловый спирт	Диметилсульфоксид	30	0,26	0,79
	Этилацетат	25	1,95	0,68
	Ацетон	25	1,88	0,69
Полиакрилонитрил	Хлороформ	25	2,03	0,72
	Диметилформамид	20	3,07	0,76
	Диметилсульфоксид	20	3,21	0,75
	Этиленкарбонат	50	2,95	0,72
Полиформальдегид	Диметилформамид	150	4,40	0,66
Полиэтиленоксид	Метиловый спирт	20	1,61	0,76
	Вода	35	0,64	0,82
	0,45 M $\text{K}_2\text{SO}_4$	35	13,00	0,50
	0,35 M $\text{MgSO}_4$	45	10,00	0,51
	Фенол	50	5,52	0,71
Полиэтилентерефталат	Фенол-дихлорэтан [40:60 (об.)]	20	0,92	0,85
	Фенол-тетрахлорэтан [40:60 (об.)]	25	14,10	0,64

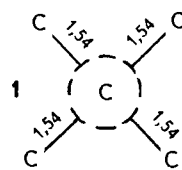
Приложение 6 (окончание)

Полимер	Растворитель	$t, ^\circ\text{C}$	$K_{\text{п}} \cdot 10^4, \text{дл/г}$	$\alpha$
Поликапроамид	Фенол:тетрахлорэтан [50:50 (об.)]	25	2,10	0,82
	<i>o</i> -Хлорфенол	25	6,56	0,73
	Гексафторизопропанол	25	4,63	0,78
	Тетрахлорэтан	50	1,38	0,87
	Дихлоруксусная кислота	25	57,00	0,50
	<i>o, m, p</i> -Крезол	25	32,00	0,62
	Муравьиная кислота 85%-я	20	7,50	0,70
	Серная кислота 40%-я	20	24,00	0,51
	Серная кислота 95%-я	20	12,00	0,67
	Гексафторизопропанол	20	34,00	0,56
Полигексаметилен-адипамид	Муравьиная кислота 85%-я	20	6,70	0,72
	<i>o, m, p</i> -Крезол	20	38,00	0,55
Целлюлоза	Серная кислота 95%-я	25	23,30	0,65
	Реактив Швейцера	25	1,96	0,68
	Кадоксен	25	3,86	0,76
	Натрийжелезвиннокислый комплекс	25	0,85	0,81
Карбоксиметилцеллюлоза, $\gamma = 75$	Водный раствор NaCl: 2%-й	25	0,23	1,28
	6%-й	25	7,30	0,93
	Ацетон	25	1,56	0,83
Вторичная ацетилцеллюлоза, $\gamma = 225$	Диметилформамид	25	17,36	0,62
	Циклогексанон	25	19,54	0,61
	Хлороформ	25	2,51	1,02
Первичная ацетилцеллюлоза, $\gamma = 296$	Метиленхлорид	25	3,80	0,74
	Метиленхлорид:этанол [80:20 (об.)]	25	5,62	0,83
	Диметилсульфоксид	25	1,51	0,70
Амилоза	0,15 н. водный раствор NaOH	25	0,84	0,77
	Диметилсульфоксид	25	3,83	0,87
Полигидразидтерефталат	Серная кислота 95%-я	25	0,94	0,98
Полиоксисбензоат	То же	25	0,02	1,36
Поли- <i>п</i> -фенилентерефталамид	Диметилформамид, 3%-й раствор LiCl	20	84,20	0,86
Поли- <i>м</i> -фенилентерефталамид				

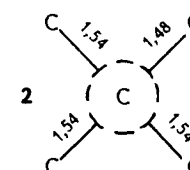
7. Значения абсолютной мутности  $R_{90}$  некоторых растворителей ( $\lambda$  – длина волны)

Растворитель	$\lambda, \text{Å}$	$R_{90} \cdot 10^5, \text{см}^{-1}$	$t, ^\circ\text{C}$
Бензол	4300	48,4	25
	5460	16,3	25
Толуол	5460	18,6	25
	5460	70,0	25
Тетрахлорид углерода	4360	15,8	30
	5460	5,6	25
Диметилвый эфир	4360	9,2	20
	5460	5,6	25
Метилэтилкетон	5460	4,7	25

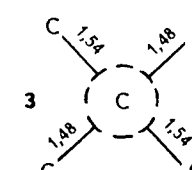
8. Мольные объемы различных атомных группировок (по Аскадскому)



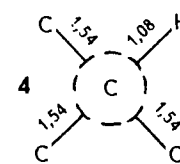
$\Delta V_i = 5,0 \text{ Å}^3$   
Связан с 4 алифатич. атомами С



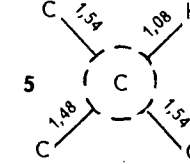
$\Delta V_i = 4,7 \text{ Å}^3$   
Связан с 3 алифатич. и 1 ароматич. атомом С



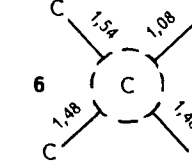
$\Delta V_i = 4,5 \text{ Å}^3$   
Связан с 2 алифатич. и 2 ароматич. атомами С



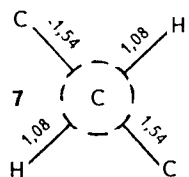
$\Delta V_i = 9,0 \text{ Å}^3$   
Связан с 3 алифатич. атомами С и 1 атомом Н



$\Delta V_i = 8,7 \text{ Å}^3$   
Связан с 2 алифатич., 1 ароматич. атомами С и 1 атомом Н

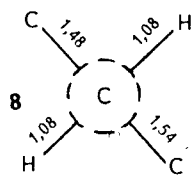


$\Delta V_i = 8,4 \text{ Å}^3$   
Связан с 1 алифатич., 2 ароматич. атомами С и 1 атомом Н



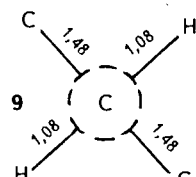
$$\Delta V_i = 13,1 \text{ \AA}^3$$

Связан с 2 алифатич. атомами С и 2 атомами Н



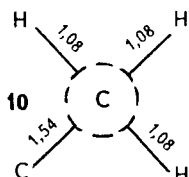
$$\Delta V_i = 12,8 \text{ \AA}^3$$

Связан с 1 алифатич., 1 ароматич. атомами С и 2 атомами Н



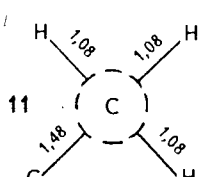
$$\Delta V_i = 12,6 \text{ \AA}^3$$

Связан с 2 ароматич. атомами С и 2 атомами Н



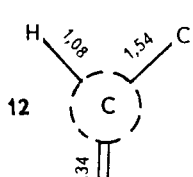
$$\Delta V_i = 17,2 \text{ \AA}^3$$

Связан с 1 алифатич. атомом С и 3 атомами Н



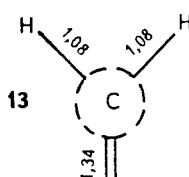
$$\Delta V_i = 16,9 \text{ \AA}^3$$

Связан с 1 ароматич. атомом С и 3 атомами Н



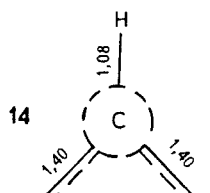
$$\Delta V_i = 13,1 \text{ \AA}^3$$

Связан с 1 алифатич. атомом С, 1 атомом Н и 1 атомом С двойной связью



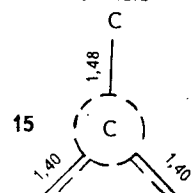
$$\Delta V_i = 17,1 \text{ \AA}^3$$

Связан с 2 атомами Н и 1 атомом С двойной связью.



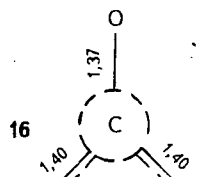
$$\Delta V_i = 12,7 \text{ \AA}^3$$

Ароматич. атом С связан с атомом Н



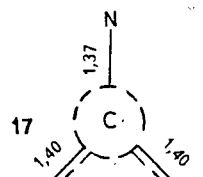
$$\Delta V_i = 8,4 \text{ \AA}^3$$

Ароматич. атом С связан с атомом С



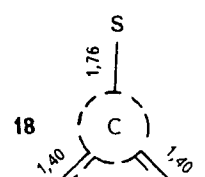
$$\Delta V_i = 11,65 \text{ \AA}^3$$

Ароматич. атом С связан с атомом О



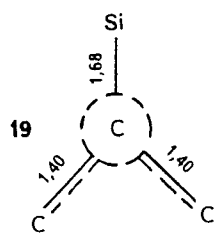
$$\Delta V_i = 10,2 \text{ \AA}^3$$

Ароматич. атом С связан с атомом N



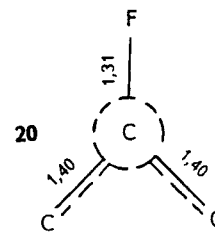
$$\Delta V_i = 9,6 \text{ \AA}^3$$

Ароматич. атом С связан с атомом S



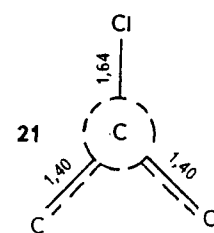
$$\Delta V_i = 6,2 \text{ \AA}^3$$

Ароматич. атом С связан с атомом Si



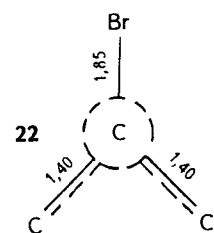
$$\Delta V_i = 10,65 \text{ \AA}^3$$

Ароматич. атом С связан с атомом F



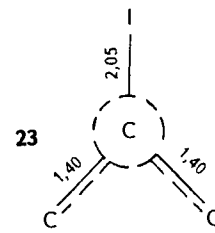
$$\Delta V_i = 9,2 \text{ \AA}^3$$

Ароматич. атом С связан с атомом Cl



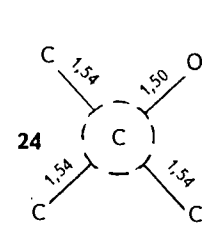
$$\Delta V_i = 9,9 \text{ \AA}^3$$

Ароматич. атом С связан с атомом Br



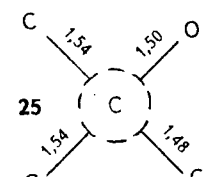
$$\Delta V_i = 10,5 \text{ \AA}^3$$

Ароматич. атом С связан с атомом I



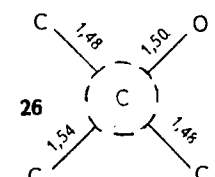
$$\Delta V_i = 8,6 \text{ \AA}^3$$

Связан с 3 алифатич. атомами С и атомом О



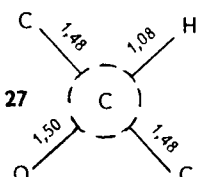
$$\Delta V_i = 8,4 \text{ \AA}^3$$

Связан с 2 алифатич., 1 ароматич. атомами С и атомом О



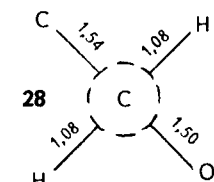
$$\Delta V_i = 8,1 \text{ \AA}^3$$

Связан с 1 алифатич., 2 ароматич. атомами С и атомом О



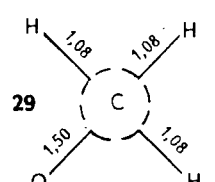
$$\Delta V_i = 12,2 \text{ \AA}^3$$

Связан с 2 алифатич. атомами С, 1 атомом Н и атомом О



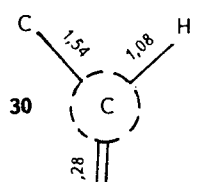
$$\Delta V_i = 16,2 \text{ \AA}^3$$

Связан с 1 алифатич. атомом С, 2 атомами Н и 1 атомом О



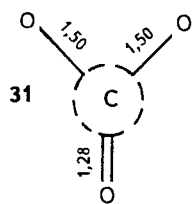
$$\Delta V_i = 20,3 \text{ \AA}^3$$

Связан с 3 атомами Н и 1 атомом О

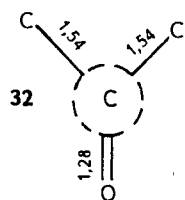


$$\Delta V_i = 16,9 \text{ \AA}^3$$

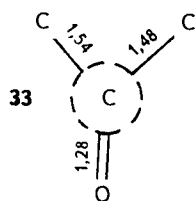
Связан с 1 алифатич. атомом С, 1 атомом Н и 1 атомом О двойной связью



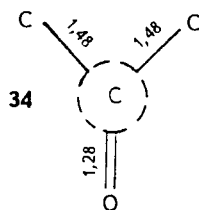
$\Delta V_i = 19,0 \text{ \AA}^3$   
Связан с 2 атомами O  
единичными и с 1 –  
двойной связью



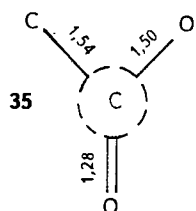
$\Delta V_i = 12,8 \text{ \AA}^3$   
Связан с 2 алифатич.  
атомами C и 1 атомом O  
двойной связью



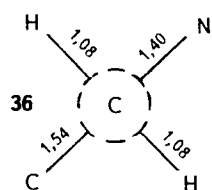
$\Delta V_i = 12,5 \text{ \AA}^3$   
Связан с 1 алифатич.,  
1 ароматич. атомами C  
и с 1 атомом O  
двойной связью



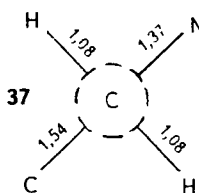
$\Delta V_i = 12,3 \text{ \AA}^3$   
Связан с 2 ароматич.  
атомами C и атомом O  
двойной связью



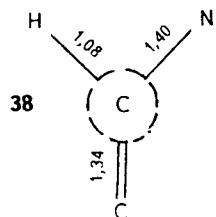
$\Delta V_i = 15,9 \text{ \AA}^3$   
Связан с 1 алифатич.  
атомом C, 1 атомом O  
единичной связью и с  
1 атомом O  
двойной связью



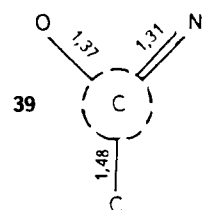
$\Delta V_i = 14,7 \text{ \AA}^3$   
Связан с 2 атомами H,  
1 атомом C и 1 атомом N  
(в алифатич. полиамидах)



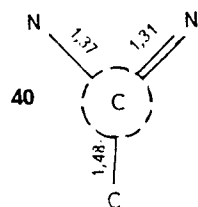
$\Delta V_i = 14,7 \text{ \AA}^3$   
Связан с 1 алифатич.  
атомом C, 2 атомами H  
и 1 атомом N



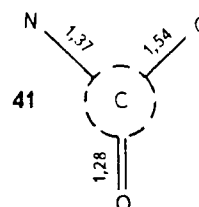
$\Delta V_i = 14,7 \text{ \AA}^3$   
Связан с 1 атомом H,  
1 атомом N и 1 атомом C  
двойной связью



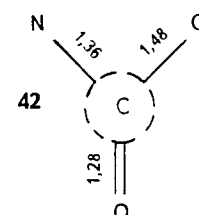
$\Delta V_i = 14,1 \text{ \AA}^3$   
Связан с 1 ароматич.  
атомом C, 1 атомом O  
и 1 атомом N двойной  
связью



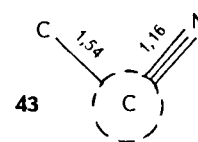
$\Delta V_i = 12,6 \text{ \AA}^3$   
Связан с 1 ароматич.  
атомом C, с 1 атомом N  
единичной и с 1 –  
двойной связью



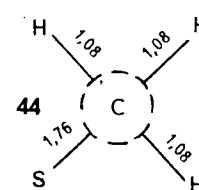
$\Delta V_i = 14,3 \text{ \AA}^3$   
Связан с 1 алифатич.  
атомом C, с 1 атомом N  
и 1 атомом O двойной  
связью



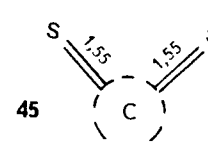
$\Delta V_i = 14,1 \text{ \AA}^3$   
Связан с 1 ароматич.  
атомом C, 1 атомом N  
и 1 атомом O двойной  
связью



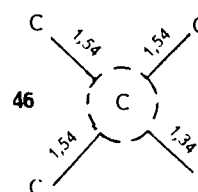
$\Delta V_i = 15,9 \text{ \AA}^3$   
Связан с 1 алифатич.  
атомом C и 1 атомом N  
тройной связью



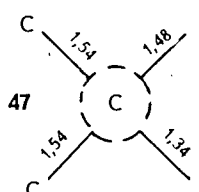
$\Delta V_i = 18,4 \text{ \AA}^3$   
Связан с 3 атомами H  
и 1 атомом S



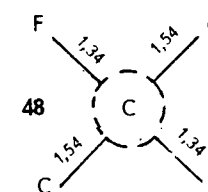
$\Delta V_i = 14,9 \text{ \AA}^3$   
Связан с 2 атомами S  
двойной связью



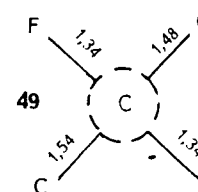
$\Delta V_i = 7,1 \text{ \AA}^3$   
Связан с 3 алифатич.  
атомами C и 1 атомом F



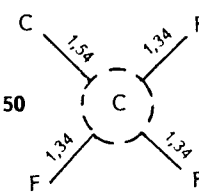
$\Delta V_i = 6,8 \text{ \AA}^3$   
Связан с 2 алифатич.,  
1 ароматич. атомами C  
и 1 атомом F



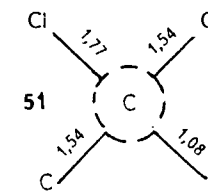
$\Delta V_i = 9,1 \text{ \AA}^3$   
Связан с 2 алифатич.  
атомами C и 2 атомами F



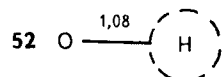
$\Delta V_i = 8,9 \text{ \AA}^3$   
Связан с 1 ароматич.,  
1 алифатич. атомами C  
и 2 атомами F



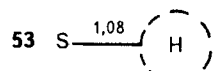
$\Delta V_i = 11,2 \text{ \AA}^3$   
Связан с 1 алифатич.  
атомом C и 3 атомами F



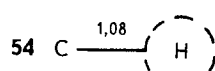
$\Delta V_i = 10,1 \text{ \AA}^3$   
Связан с 2 алифатич.  
атомами C, 1 атомом Cl  
и 1 атомом H



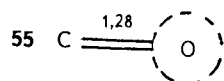
$\Delta V_i = 4,7 \text{ \AA}^3$   
Связан  
с атомом O



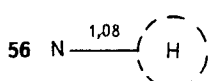
$\Delta V_i = 3,2 \text{ \AA}^3$   
Связан  
с атомом S



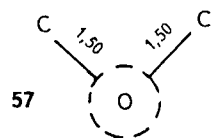
$\Delta V_i = 2,0 \text{ \AA}^3$   
Связан  
с атомом C



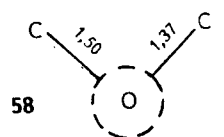
$\Delta V_i = 5,85 \text{ \AA}^3$   
Связан  
с атомом C  
двойной связью



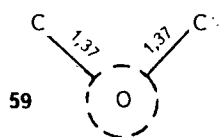
$\Delta V_i = 3,5 \text{ \AA}^3$   
Связан  
с атомом N



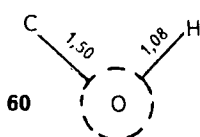
$\Delta V_i = 3,4 \text{ \AA}^3$   
Связан  
с 2 алифатич.  
атомами C



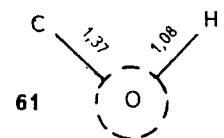
$\Delta V_i = 2,7 \text{ \AA}^3$   
Связан с 1 алифатич.  
и 1 ароматич. атомами C



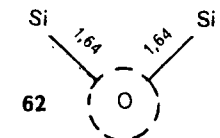
$\Delta V_i = 2,1 \text{ \AA}^3$   
Связан с 2 ароматич.  
атомами C



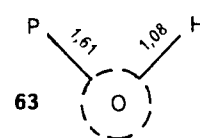
$\Delta V_i = 5,6 \text{ \AA}^3$   
Связан с 1 алифатич.  
атомом C и 1 атомом H



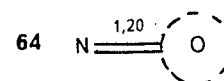
$\Delta V_i = 5,2 \text{ \AA}^3$   
Связан с 1 ароматич.  
атомом C и 1 атомом H



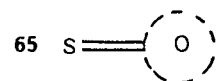
$\Delta V_i = 0,5 \text{ \AA}^3$   
Связан  
с 2 атомами Si



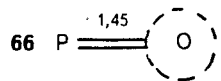
$\Delta V_i = 5,4 \text{ \AA}^3$   
Связан с 1 атомом P  
и 1 атомом H



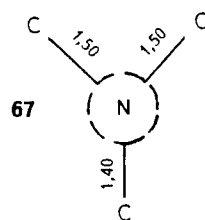
$\Delta V_i = 7,2 \text{ \AA}^3$   
Связан с атомом N  
двойной связью



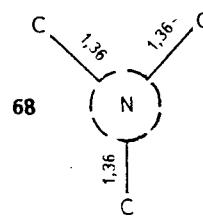
$\Delta V_i = 6,6 \text{ \AA}^3$   
Связан с атомом S  
двойной связью



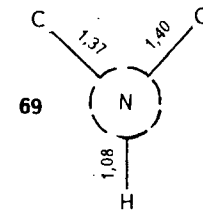
$\Delta V_i = 6,0 \text{ \AA}^3$   
Связан с атомом P  
двойной связью



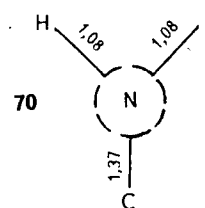
$\Delta V_i = 2,4 \text{ \AA}^3$   
Связан с 3 атомами C  
(в некоторых белках)



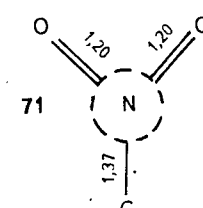
$\Delta V_i = 0,9 \text{ \AA}^3$   
Связан  
с 3 атомами C



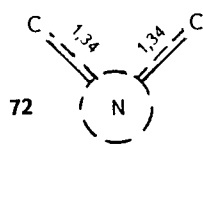
$\Delta V_i = 5,0 \text{ \AA}^3$   
Связан с 1 алифатич.,  
1 ароматич. атомами C  
и 1 атомом H



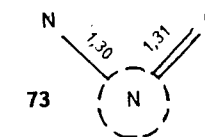
$\Delta V_i = 9,1 \text{ \AA}^3$   
Связан с 1 ароматич.  
(или алифатич.)  
атомом C и 2 атомами H



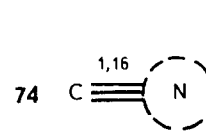
$\Delta V_i = 7,0 \text{ \AA}^3$   
Связан с 1 алифатич.  
(или ароматич.) атомом C  
и 2 атомами O двойной  
связью



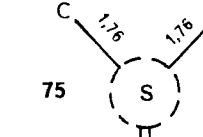
$\Delta V_i = 5,8 \text{ \AA}^3$   
Атом N в гетероцикле  
связан с 2 атомами C



$\Delta V_i = 10,6 \text{ \AA}^3$   
Связан с 1 атомом N  
и 1 атомом C  
двойной связью



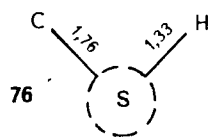
$\Delta V_i = 10,0 \text{ \AA}^3$   
Связан с 1 атомом C  
тройной связью



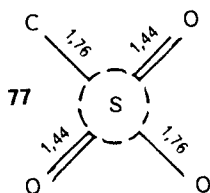
$\Delta V_i = 14,7 \text{ \AA}^3$   
Связан с 2 алифатич.  
(или ароматич.) атомами C  
и 1 атомом O двойной  
связью

Приложение 9 (окончание)

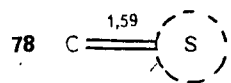
Мономер	$r_1$	$r_2$
Винилстеарат	43	0,03
Винилтриметоксисилан	6,0	0
Винилуксусная кислота	$5,49 \pm 0,1$	$0,01 \pm 0,001$
Винилхлорид	$3,28 \pm 0,06$	$0,02 \pm 0,02$
Винилэтиловый эфир	5,0	0
Винил-2-этилгексоат	$12,0 \pm 2$	$0,01 \pm 0,01$
Гексен-1	$12,2 \pm 2,4$	0
Диэтилфумарат	8,0	0
2,5-Дихлорстирол	0,19	0,07
Дифенилацетилен	$13,6 \pm 10$	0
1,1-Дифенилэтилен	$0,028 \pm 0,003$	0
Диэтилмалеинат	12,0	0
Изобутилен	1,02	0
Изопрен	$0,03 \pm 0,03$	$0,45 \pm 0,05$
Итаконовая кислота	$0,44 \pm 0,05$	$0,36 \pm 0,15$
Кроновая кислота	$21,0 \pm 10$	0
Малеиновая кислота	$23,0 \pm 1$	0
Малеиновый ангидрид	6,0	0
Метакриловая кислота	$0,35 \pm 0,05$	$0,75 \pm 0,08$
Метакрилонитрил	0,32	2,68
Метакролеин	0,06	2,0
Металлилсульфонат натрия	$0,93 \pm 0,05$	$0,12 \pm 0,02$
Метилакрилат	$0,67 \pm 0,1$	$1,26 \pm 0,1$
Метилвинилкетон	$0,61 \pm 0,04$	$1,7 \pm 0,22$
Метилметакрилат	$0,15 \pm 0,07$	$1,2 \pm 0,14$
$\alpha$ -Метилстирол	$0,06 \pm 0,02$	$0,08 \pm 0,01$
<i>o</i> -Метилстирол	$0,06 \pm 0,05$	$0,33 \pm 0,1$
<i>m</i> -Метилстирол	$0,07 \pm 0,04$	$0,43 \pm 0,1$
<i>n</i> -Метилстирол	$0,05 \pm 0,02$	$0,33 \pm 0,1$
Стирол	$0,04 \pm 0,04$	$0,41 \pm 0,08$
Тетрахлорэтилен	470	0
Трихлорэтилен	67	0
3, 3, 3-Трихлорпропен	$12,2 \pm 1,2$	$0,10 \pm 0,015$
2-Фторбутадиен	$0,07 \pm 0,03$	$0,59 \pm 0,10$
Хлоропрен	$0,01 \pm 0,01$	$6,07 \pm 0,53$
Циклопентен-4-диол-1,3	3,67	0,21
Этил- $\beta$ -оксиакрилат	$10,5 \pm 1,5$	$0,02 \pm 0,02$



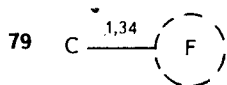
$\Delta V_i = 19,5 \text{ \AA}^3$   
Связан с 1 алифатич.  
атомом С и  
и 1 атомом Н



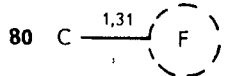
$\Delta V_i = 15,3 \text{ \AA}^3$   
Связан с 1 алифатич.  
(или ароматич.) атомом С,  
1 атомом О и 2 атомами О  
двойной связью



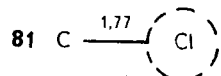
$\Delta V_i = 19,7 \text{ \AA}^3$   
Связан с 1 атомом С  
двойной связью



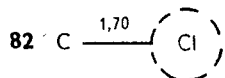
$\Delta V_i = 9 \text{ \AA}^3$   
Связан  
с алифатич. атомом С



$\Delta V_i = 8,9 \text{ \AA}^3$   
Связан с ароматич.  
атомом С



$\Delta V_i = 19,85 \text{ \AA}^3$   
Связан с алифатич.  
атомом С



$\Delta V_i = 19,5 \text{ \AA}^3$   
Связан с ароматич.  
атомом С

9. Константы сополимеризации акрилонитрила с различными мономерами

Мономер	$r_1$	$r_2$
Акриламид	0,875	1,357
Акриловая кислота	$1,28 \pm 0,1$	$0,57 \pm 0,1$
Акриловый спирт	$3,96 \pm 0,53$	$0,11 \pm 0,10$
Аллилсульфонат натрия	$4,1 \pm 0,1$	$0,07 \pm 0,02$
Аллилхлорид	$3,0 \pm 0,2$	$0,05 \pm 0,01$
1-Ацетокси-1,3-бутадиен	0	0,7
$\alpha$ -Ацетоксистирола	$0,0 \pm 0,01$	$0,4 \pm 0,05$
1,1-бис( <i>n</i> -Анизил)этилен	$0,014 \pm 0,002$	0
1,1-бис( <i>n</i> -Хлорфенил)этилен	$0,024 \pm 0,003$	0
Бутадиен	$0,0 \pm 0,04$	$0,35 \pm 0,08$
Бутилакрилат	$1,003 \pm 0,012$	$0,005 \pm 0,005$
Винилацетат	$4,05 \pm 0,3$	$0,061 \pm 0,013$
Винилиденхлорид	$0,91 \pm 0,1$	$0,37 \pm 0,1$
Винилпропионовая кислота	$4,15 \pm 0,1$	$0,01 \pm 0,1$

**10. Факторы реакционной способности ( $Q$  и  $e$ ) некоторых мономеров**

Мономер А	Мономер В	$Q_A$	$e_A$
Акриловая кислота	Акрилонитрил	0,24	0,55
	Стирол	0,27	0,59
Акрилонитрил	Винилацетат	0,37	0,9
	Винилиденхлорид	0,90	1,6
	Винилхлорид	0,37	1,3
	Стирол	0,44	1,2
	$\alpha$ -Фенилвинил-фосфиновая кислота	0,44	1,20
Акролеин	Акрилонитрил	0,55	0,88
<i>n</i> -Бромстирол	Метилметакрилат	1,27	-0,5
	Стирол	0,88	-0,2
Винилацетат	Винилиденхлорид	0,02	-0,1
	Винилхлорид	0,01	-0,5
	Метилметакрилат	0,03	-0,4
Винилбромид	Винилацетат	0,1	0,1
Винилиденхлорид	Стирол	0,2	0,6
Винилкапролактан	Винилфениловый эфир	0,081	-1,55
$\alpha$ -Винилпиридин	Метилметакрилат	1,09	-0,6
	Стирол	1,07	-0,1
Винилпропионовая кислота	Акрилонитрил	0,02	-0,67
Винилуксусная кислота	Акрилонитрил	0,02	-0,59
Винилхлорид	Метилметакрилат	0,07	0,4
	Стирол	0,02	0,2
Итаконовая кислота	Акрилонитрил	0,29	0,25
<i>n</i> -Иодстирол	Метилметакрилат	1,28	-0,6
	Стирол	1,08	-0,3
	Акрилонитрил	0,07	1,95
Малеиновая кислота	Акрилонитрил	0,46	-0,05
Метакриловая кислота	Стирол	0,05	-0,02
	Стирол	0,42	0,6
Метилакрилат	Стирол	0,74	0,4
Метилметакрилат	Акрилонитрил	0,55	-1,1
$\alpha$ -Метилстирол	Метакрилонитрил	0,50	-0,18
	Метилметакрилат	0,70	-1,2
	Метилметакрилат	0,95	-0,8
<i>m</i> -Метилстирол	Метилметакрилат	1,05	-0,9
<i>n</i> -Метилстирол	Метилметакрилат	1,22	-1,1
	Стирол	1,0	-1,0
Натрийаллилсульфонат	Акрилонитрил	0,04	0,08
Натрийметаллилсульфонат	Акрилонитрил	0,19	-0,28
Стирол	Акрилонитрил	1,0	-0,8
Фумаровая кислота	Акрилонитрил	0,1	2,0
<i>m</i> -Хлорстирол	Метилметакрилат	1,05	-0,5
	Стирол	0,96	-0,2

**Приложение 10 (окончание)**

Мономер А	Мономер В	$Q_A$	$e_A$
<i>o</i> -Хлорстирол	Метилметакрилат	1,15	-0,2
	Стирол	1,41	-0,5
<i>n</i> -Хлорстирол	Метилметакрилат	1,20	-0,6
Цитраконовая кислота	Акрилонитрил	0,05	1,57

**11. Зависимость содержания эфирных групп и углерода [в % (мас.)] в простых эфирах целлюлозы от степени замещения  $m$**

$m$	Метил-целлюлоза	Этилцеллюлоза	Пропилцеллюлоза	Бутилцеллюлоза	Бензилцеллюлоза	Карбоксиметилцеллюлоза	Карбоксиэтилцеллюлоза
<i>Содержание эфирных групп</i>							
0,2	3,8	5,4	11,9	7,1	11,9	8,64	10,09
0,4	7,4	10,4	21,6	13,6	21,6	16,20	18,65
0,5	9,2	12,8	24,7	16,6	24,7	19,60	22,47
0,6	10,9	15,1	28,4	19,4	28,4	22,80	26,02
0,8	14,3	19,5	36,6	24,7	36,6	28,80	32,42
1,0	17,6	23,6	42,5	29,6	42,5	34,09	38,03
1,2	20,4	27,6	47,6	34,1	47,6	38,86	42,99
1,4	23,9	31,4	52,0	38,2	52,0	43,17	47,41
1,5	25,4	33,4	54,1	40,1	54,1	45,18	49,44
1,6	26,9	34,8	56,0	42,0	56,0	47,13	51,37
1,8	29,8	38,0	59,5	45,5	59,5	50,67	54,93
2,0	32,6	41,0	62,5	48,8	62,5	53,95	58,16
2,2	35,4	44,2	66,5	51,8	66,5	56,97	61,11
2,4	38,0	46,9	68,0	54,7	68,8	59,76	63,79
2,5	39,4	48,5	69,2	56,0	69,2	61,07	65,05
2,6	40,6	49,7	70,4	57,4	70,4	62,34	66,26
2,8	43,2	52,4	72,5	59,9	72,5	64,73	68,53
3,0	45,6	54,9	74,3	62,2	74,3	66,96	70,63
<i>Содержание углерода</i>							
0,2	45,1	45,8	46,5	47,1	49,3	44,20	44,80
0,4	45,9	47,1	48,3	49,4	53,3	44,10	45,30
0,5	46,1	47,7	49,2	50,5	55,1	44,00	45,40
0,6	46,5	48,3	50,5	51,5	56,7	43,90	45,60
0,8	47,2	49,4	51,5	53,4	59,5	43,80	45,90
1,0	47,7	50,5	52,9	55,0	61,9	43,60	46,10
1,2	48,3	51,6	54,2	56,5	64,0	43,50	46,40
1,4	48,9	52,5	55,4	57,9	65,8	43,40	46,60
1,5	49,2	52,9	56,0	58,5	66,7	43,40	46,70
1,6	49,4	53,4	56,5	59,1	67,4	43,30	46,80
1,8	49,9	54,2	57,6	60,3	68,9	43,20	46,90
2,0	50,5	55,0	58,5	61,3	70,2	43,10	47,00

Приложение 11 (окончание)

<i>m</i>	Метил- целлю- лоза	Этилцел- люлоза	Пропил- целлюло- за	Бутилцел- люлоза	Бензил- целлюло- за	Карбок- симетил- целлюло- за	Карбок- сиэтил- целлюло- за
<i>Содержание углерода</i>							
2,2	51,0	55,8	59,4	62,3	71,3	43,02	47,20
2,4	51,3	56,5	60,3	63,1	72,4	42,99	47,31
2,5	51,6	56,9	60,7	63,6	72,9	42,96	47,36
2,6	51,9	57,2	61,1	64,0	73,3	42,90	47,42
2,8	52,3	57,9	61,8	64,8	74,2	42,90	47,52
3,0	52,9	58,5	62,5	65,4	75,0	42,85	47,61

12. Зависимость содержания эфирных групп [в % (мас.)] в сложных эфирах целлюлозы от степени замещения *m*

Степень замещения <i>m</i>	Нитрат (-NO <sub>2</sub> )	Ацетат (CH <sub>3</sub> COOH)	Бутират (CH <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH)	Ксантогенат	
				-OCSSNa	Na
0,2	1,63	7,10	10,00	12,66	2,53
0,4	3,11	13,42	18,52	22,86	4,57
0,5	3,79	16,39	22,33	27,45	5,45
0,6	4,45	19,23	25,88	31,25	6,25
0,8	5,65	24,54	32,29	38,26	7,65
1,0	6,67	29,41	37,93	44,23	8,85
1,2	7,80	33,89	42,92	49,35	9,87
1,4	8,70	38,04	47,38	53,81	10,76
1,5	9,15	40,00	49,43	55,82	11,16
1,6	9,57	41,88	51,38	57,71	11,54
1,8	10,42	45,45	55,00	61,17	12,23
2,0	11,11	48,78	58,27	64,24	12,85
2,2	11,80	51,88	61,26	67,00	13,40
2,4	12,48	54,79	64,00	69,48	13,89
2,5	12,80	56,17	65,28	70,63	14,12
2,6	13,10	57,52	66,51	71,73	14,34
2,8	13,65	60,08	68,82	73,78	14,76
3,0	14,14	62,50	70,92	75,65	15,13