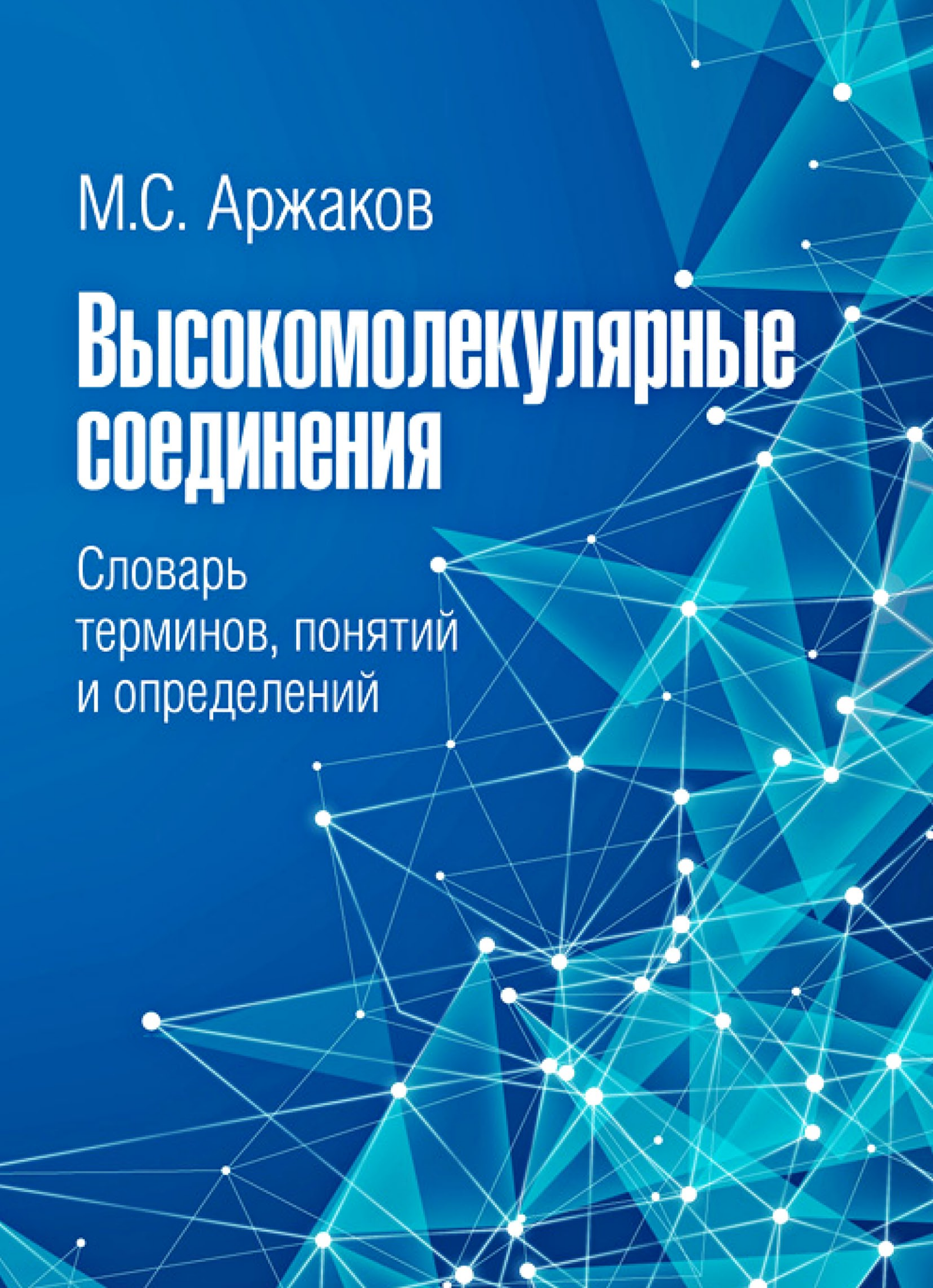


М.С. Аржаков

# Высокомолекулярные соединения

Словарь  
терминов, понятий  
и определений



**М.С. Аржаков**

**ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ**

*Словарь терминов, понятий и определений*

## **Аржаков Максим Сергеевич**

доктор химических наук,  
профессор кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета  
Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

## **Высокомолекулярные соединения**

### ***Словарь терминов, понятий и определений***

Словарь кратко и достаточно полно отражает современное состояние науки о высокомолекулярных соединениях или полимерах. Включает толкование и пояснение более 130 терминов, понятий и определений по химии, физике, физической химии и физической механике данного класса веществ и материалов.

Предназначен для бакалавров, магистров и аспирантов химических, физических и биологических факультетов университетов, педагогических, химико-технологических и инженерно-технических ВУЗов, изучающих дисциплины «Высокомолекулярные соединения», «Химия и физика полимеров», «Физическая химия а полимеров», «Структура и механика полимеров и полимерных материалов» и т.п., а также научных работников, занятых получением, изучением и применением полимеров и материалов на их основе.

ISBN 978-1-77192-306-4

Издат-во Accent Graphics Communications, Montreal, 2016

# Предисловие

В настоящее время во всем мире неуклонно растет интерес к полимерам и их использованию в деле создания современных композитных, гибридных и «умных» материалов с применением последних достижений нанохимии и нанотехнологии. Эта тенденция предъявляет повышенные требования к подготовке специалистов соответствующего профиля.

В нашей стране полимерное образование в основном базируется на общем курсе «Высокомолекулярные соединения», который уже в течение нескольких десятилетий является обязательным для химических, химико-технологических и биологических факультетов и отделений ведущих отечественных ВУЗов. Основой преподавания этого курса служит типовая программа (с. 4 – 7) с теми или иными поправками и акцентами, учитывающими специфику того или иного ВУЗа.

Фундаментом научной и учебной дисциплины «Высокомолекулярные соединения» служит тезис о том, что полимерное состояние – это особая форма существования химических веществ, которое в основных химических, физико-химических и физических проявлениях принципиально отличается от низкомолекулярных соединений или, по крайней мере, характеризуется рядом специфических черт. В рамках данного подхода все существенные направления науки о высокомолекулярных соединениях или полимерах рассматривают с единой позиции, базирующейся на представлениях о макромолекулярной цепной природе полимера.

И у нас, и за рубежом изданы десятки фундаментальных учебников, посвященных как проблемам науки о полимерах в целом, так и касающихся ее отдельных аспектов. Список некоторых из них приведен на с. 7.

Однако зачастую возникает необходимость в источнике «экспресс-информации», кратко и достаточно полно поясняющим базовые термины, понятия и определения химии, физической химии и физики полимеров. Данное издание направлено на заполнение этой ниши.

# ПРОГРАММА

## курса «Высокомолекулярные соединения»

### Введение

Основные понятия и определения: мономер, олигомер, полимер, повторяющееся и мономерное звено, макромолекула, степень полимеризации, контурная длина цепи.

Полимерное состояние вещества. Важнейшие свойства полимерных веществ и материалов, обусловленные их цепным строением. Роль полимеров в живой природе и их значение для современного материаловедения. История науки о полимерах.

### Общие представления о полимерах

Классификация полимеров:

- по происхождению – природные, искусственные и синтетические полимеры;
- по химическому строению макромолекул – органические, элементарноорганические и неорганические полимеры;
- по строению основной цепи – гомо- и гетероцепные полимеры;
- по топологии макромолекулы – линейные, разветвленные и сшитые (сетчатые) полимеры;
- по химическому составу – гомополимеры и сополимеры.

Биополимеры. Основные биологические функции белков и нуклеиновых кислот.

Краткая характеристика и области применения важнейших представителей различных классов синтетических полимеров.

Конфигурация макромолекулы. Локальная конфигурационная изомерия, стереоизомерия и цис- и транс-изомерия. Влияние конфигурационной изомерии на свойства полимеров и материалов на их основе.

Конформация макромолекулы. Природа конформационной изомерии полимеров. Внутреннее вращение и гибкость полимерной цепи. Количественные характеристики гибкости – среднеквадратичное расстояние между концами цепи и среднеквадратичный радиус инерции, статистический сегмент, персистентная длина. Модели полимерной цепи. Связь гибкости с химическим строением полимерной цепи.

Полидисперсность синтетических полимеров. Средние молекулярные массы и молекулярно-массовые распределения.

### Растворы полимеров

Основные понятия и определения физической химии растворов полимеров. Особенности поведения полимерных растворов по сравнению с поведением растворов низкомолекулярных соединений. Ограниченное и неограниченное набухание. Концентрационные состояния полимерных растворов. Концентрация кроссовера. Разбавленные, полуразбавленные и концентрированные растворы полимеров.

Фазовые диаграммы систем «полимер–растворитель». Правило фаз Гиббса. Критические температуры растворения.

Термодинамика растворов полимеров. Идеальный раствор. Законы Рауля и Вант-Гоффа. Положительные и отрицательные отклонения от идеального поведения. Уравнение состояния полимера в растворе. Термодинамическое качество растворителя. Понятие о  $\Theta$ -условиях ( $\Theta$ -растворитель и  $\Theta$ -температура). Методы определения  $\Theta$ -температуры. Невозмущенные размеры макромолекул.

Гидродинамика разбавленных растворов полимеров. Закон Ньютона для течения вязких жидкостей. Вязкость. Причины повышенной вязкости растворов

полимеров. Характеристическая вязкость и ее взаимосвязь с размерами макромолекул и молекулярной массой полимера. Уравнения Эйнштейна, Флори-Фокса и Марка-Куна-Хаувинка.

Ионогенные полимеры (полиэлектролиты) и их поведение в растворе. Классификация полиэлектролитов – поликислоты, полиоснования, полисоли, полиамфолиты. Ионообменные смолы.

Термодинамика растворов полиэлектролитов. Эффект Доннана. Уравнение состояния полиэлектролита в водном солевом растворе. Ионизационное равновесие в растворах полиэлектролитов.

Особенности гидродинамического поведения растворов полиэлектролитов. Изоионное разбавление.

Полиамфолиты. Иоионная и иоиэлектрическая точки. Белки как пример природных полиамфолитов.

Кооперативные реакции молекул полиэлектролитов. Интерполиэлектролитные комплексы.

Методы определения молекулярно-массовых характеристик и размеров полимеров. Осмометрия, вискозиметрия, светорассеяние, фракционирование, гельпроникающая хроматография.

## **Структура и механические свойства полимеров**

Основные понятия и определения физической механики – напряжение и деформация, упругость и течение, законы Гука и Ньютона, вязкоупругость, релаксация, модели вязкоупругого тела.

Агрегатные, фазовые и физические состояния полимеров.

Аморфные и кристаллические полимеры. Структура аморфных полимеров. Структурные критерии кристаллизации. Термодинамика и кинетика кристаллизации. Основные характеристики полукристаллических полимеров – степень кристалличности, распределение кристаллитов по размерам, температура плавления. Элементарная кристаллическая ячейка. Надмолекулярная структура полукристаллических полимеров.

Термомеханический анализ аморфных полимеров. Физические состояния аморфных полимеров. Температуры стеклования и текучести. Их зависимости от молекулярной массы полимера.

Высокоэластическое состояние аморфных полимеров. Молекулярный механизм, термодинамика и природа высокоэластической деформации.

Вязкоупругость каучуков. Молекулярный механизм вязкоупругости. Релаксация напряжения и ползучесть. Время релаксации. Спектр времен релаксации. Динамометрический анализ каучуков. Линейная вязкоупругость. Гистерезисные явления при циклических испытаниях каучуков. Динамический механический анализ. Принцип температурно-временной суперпозиции.

Стеклование полимеров. Дуалистическая природа стеклования. Влияние химической структуры полимера на его температуру стеклования.

Стеклообразное состояние аморфных полимеров. Динамометрический анализ полимерных стекол. Вынужденная эластичность. Молекулярный механизм вынужденноэластической деформации. Температура хрупкости.

Вязкотекучее состояние аморфных полимеров. Вязкость. Ньютоновские и неньютоновские полимерные жидкости. Аномалия вязкости. Корреляции вязкости и энергии активации вязкого течения с молекулярной массой полимера.

Пластификация полимеров. Правила объемных и мольных долей.

Термомеханический анализ полукристаллических и аморфизованных полимеров.

Динамометрический анализ полукристаллических полимеров. Структурные перестройки, сопровождающие пластическую деформацию полукристаллических полимеров. Фибриллярная структура ориентированного полукристаллического полимера. Рекристаллизация. Температура хрупкости.

Прочность и разрушение полимеров. Теоретическая и экспериментальная прочность. Теория хрупкого разрушения Гриффита. Термокинетическая теория разрушения Журкова. Долговечность материала.

## **Синтез полимеров**

Классификация основных методов синтеза полимеров.

Полимеризация. Термодинамика полимеризации. Предельные температуры полимеризации. Полимеризационно-деполимеризационное равновесие. Равновесная концентрация мономера.

Классификация полимеризационных процессов.

Радикальная полимеризация. Мономеры, способные вступать в радикальную полимеризацию. Инициирование радикальной полимеризации. Типы инициаторов. Рост, обрыв и передача цепи при радикальной полимеризации. Кинетическая и материальная цепи. Кинетика радикальной полимеризации при малых степенях превращения. Допущения, необходимые и достаточные для вывода кинетического выражения радикальной полимеризации и выражения для расчета степени полимеризации. Влияние температуры на скорость радикальной полимеризации и молекулярную массу полимера.

Катионная полимеризация. Мономеры, способные вступать в катионную полимеризацию. Инициирование катионной полимеризации. Типы инициаторов. Рост цепи при катионной полимеризации. Реакции ограничения роста цепи. Кинетика катионной полимеризации. Влияние температуры и среды на скорость катионной полимеризации и молекулярную массу полимера.

Анионная полимеризация. Мономеры, способные вступать в анионную полимеризацию. Инициирование анионной полимеризации. Типы инициаторов. Рост цепи при анионной полимеризации. Реакции ограничения роста цепи. «Живые» цепи. Кинетика анионной полимеризации.

Стереоспецифическая полимеризация. Принципы синтеза стереорегулярных полимеров. Координационно-ионная полимеризация с применением литиевых катализаторов и катализаторов Циглера-Натта.

Сополимеризация. Радикальная сополимеризация. Кинетика радиальной сополимеризации. Уравнение состава сополимеров. Константы сополимеризации. Схема  $Q-e$ . Ионная сополимеризация.

Поликонденсация. Типы реакций поликонденсации. Термодинамика поликонденсации. Поликонденсационное равновесие. Кинетика поликонденсации. Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение поликонденсационных полимеров.

Методы промышленного синтеза полимеров. Полимеризация в массе, растворе, эмульсии и суспензии. Полимеризация газообразных мономеров. Поликонденсация в расплаве и в растворе. Межфазная и трехмерная поликонденсация.



## Химические превращения полимеров

Химические реакции, не сопровождающиеся изменением степени полимеризации. Полимераналогичные реакции. Эффект соседа. Внутримолекулярные превращения. Примеры использования полимераналогичных и внутримолекулярных реакций для производства полимеров, которые невозможно получить синтетическими методами.

Химические реакции, приводящие к уменьшению степени полимеризации. Деструкция полимеров. Химическая и физическая деструкция. Деполимеризация. Принципы стабилизации полимеров.

Химические реакции, приводящие к увеличению степени полимеризации. Сшивание и отверждение. Синтез привитых и блок-сополимеров.

## Полимерные материалы

Основные тенденции и направления современного полимерного материаловедения.

Конструкционные полимерные материалы. Каучуки, волокна, пластики, пленки покрытия. Смеси полимеров и композиционные материалы.

Функциональные полимерные материалы и полимеры специального назначения. «Умные» материалы. Электропроводящие полимеры, оптически прозрачные полимерные стекла, жидкокристаллические полимеры, полимерные гели. Полимеры для нанотехнологии и индустрии наноматериалов.

## Литература

1. Высокомолекулярные соединения, под ред. Зезина А.Б., М.: Юрайт. 2016. 340 с.
2. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения. М.: Юрайт. 2013. 602 с.
3. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. М.: Академия. 2005. 612 с.
4. Аскадский А.А., Хохлов А.Р. Введение в физико-химию полимеров. М.: Научный мир. 2009. 547 с.
5. Кулезнев В.Н., Шершнев В.А. Химия и физика полимеров. М.: КолосС. 2014. 368 с.
6. Платэ Н.А., Сливинский Е.В. Основы химии и технологии мономеров. М.: Наука. 2002. 696 с.
7. Sperling L.H. Introduction in Physical Polymer Science, Wiley, 2006, 866 p.
8. Teraoke I. Polymer Solutions. An Introduction to Physical Properties, Wiley, 2002, 360 p.
9. Odian G. Principles of Polymerization, City University of New York, 2004, 812 p.
10. Stevens M.P. Polymer Chemistry. An Introduction, Oxford University Press, 1999, 551 p.
11. Young R.J., Lovell P.A. Introduction to Polymers, CRC Press, 2011, 688 p.
12. Cowie J.M.G., Arrighi V. Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials, CRC Press, 2007, 520 p.



– А –

## **Аморфизованные полимеры –**

см. *Полимеры аморфизованные.*

## **Аморфные полимеры –**

см. *Полимеры аморфные.*

## **Анионная полимеризация –**

см. *Полимеризация анионная.*

## **Аномалия вязкости –**

поведение неньютоновской жидкости, для которого характерно снижение вязкости по мере роста напряжения. Для полимерных жидкостей аномалия вязкости связана с комплексом структурных перестроек, в первую очередь, разрушением флуктуационной сетки, стабилизированной межмолекулярными и межсегментальными физическими взаимодействиями (см. *Вязкость*).

## **Атермическое растворение полимеров –**

растворение с нулевым тепловым эффектом, т.е. без изменения энтальпии смешения ( $\Delta H_{\text{см}} = 0$ ), протекающее только при возрастании энтропии смешения ( $\Delta S_{\text{см}} > 0$ ).

Характерно для систем «полимер – гидрированный мономер», например, «полиизобутилен – изооктан», «поливинилацетат – этилацетат». Отсутствие теплового эффекта означает, что и энергия взаимодействия, и средняя плотность упаковки молекул при растворении практически не меняются по сравнению с исходными компонентами (см. *Растворение полимеров*).

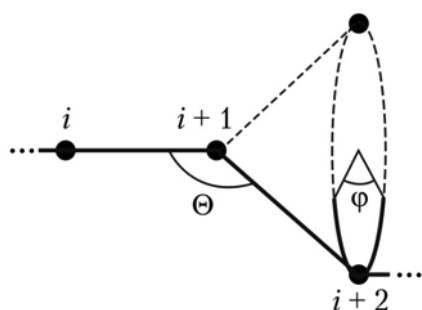
## Верхняя критическая температура растворения (ВКТР) –

минимальная температура, выше которой ни при какой концентрации не наблюдается расслоение раствора полимера.

## Внутреннее вращение в макромолекуле –

вращение вокруг оси одинарных связей основной цепи.

В низкомолекулярных соединениях наблюдается «полное» вращение вокруг оси одинарных связей – поворот на  $360^\circ$ . При этом реализуется ряд различных поворотных изомеров, или конформеров, с определенной потенциальной энергией. Переход из одной *конформации* в другую протекает в частотой порядка  $10^{10} \text{ с}^{-1}$ . В полимерах внутреннее вращение вокруг одинарных связей имеет ряд специфических особенностей.



Рассмотрим две соседние углерод-углеродные связи, т.е. связи между  $i$ -м и  $i+1$ -м атомами углерода и  $i+1$ -м и  $i+2$ -м атомами, в молекуле карбоцепного полимера (рис. 1).

Рис. 1. Схематическое изображение механизма внутреннего вращения в полимерной цепи

Положение  $(i + 2)$ -го атома относительно предшествующей связи задано основанием конуса с учетом валентного угла  $\Theta$ . Однако поворот на  $360^\circ$  возможен лишь при перемещении в пространстве протяженного продолжения цепи, что требует огромной тепловой энергии, превышающей, как правило, энергию диссоциации химических связей. В результате **внутреннее вращение в полимерах является заторможенным** и реализуется в пределах определенной дуги окружности. Размер этой дуги определяет **угол заторможенного внутреннего вращения**  $\phi$ .

---

Величина угла заторможенного внутреннего вращения зависит от температуры, природы химической связи, полярности и объема заместителей, конфигурационного состава полимера и т.п.

---

Таким образом, внутреннее вращение в полимерных цепях сводится к ограниченным поворотам каждой последующей связи относительно предшествующей.

---

Данные повороты имеют ярко выраженный *кооперативный характер*, так как вращение двух соседних связей относительно друг друга во многом определяется как аналогичными процессами в ближнем окружении, так и взаимодействиями дальнего порядка. В связи с этим угол заторможенного внутреннего вращения является усредненной величиной.

---

Совокупность отмеченных выше элементарных актов вращения каждой последующей связи относительно предшествующей в пределах угла заторможенного внутреннего вращения приводит к изменению конформации макромолекулы и определяет важнейшее свойство полимерных цепных конструкций – *гибкость*.

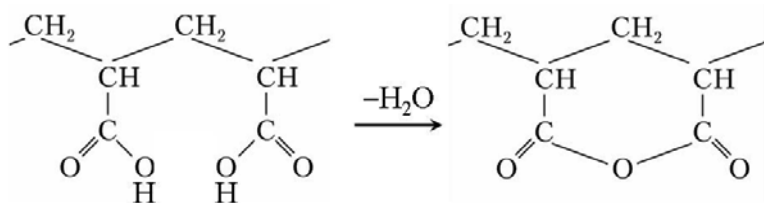
## Внутримолекулярные реакции –

химические реакции с участием функциональных или атомных групп данной макромолекулы, приводящие к изменению строения скелетной цепи без изменения степени полимеризации (см. *Химические превращения полимеров*).

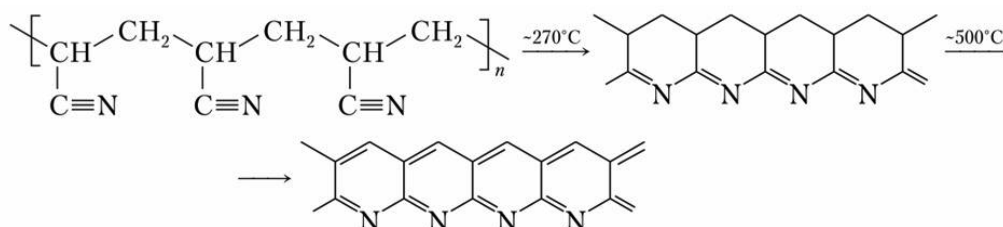
Различают две группы внутримолекулярных реакций – реакции, приводящие к образованию макромолекул с системой ненасыщенных связей, (1) и реакции внутримолекулярной циклизации (2).

Примерами реакций первой группы служат дегидратация поливинилового спирта и дегидрохлорирование поливинилхлорида с получением поливинилена. Для данного полимера образование системы сопряженных двойных связей определяет появление окраски (от желтой до темно-коричневой в зависимости от степени сопряжения), полупроводниковых свойств ( $10^{-15} - 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ ) и рост термостабильности.

В качестве примеров реакций внутримолекулярной циклизации приведем ангидридизацию изотактической полиакриловой кислоты, протекающую при нагреве полимера по схеме:



и получение полициклического полимера с системой сопряженных связей при нагреве полиакрилонитрила в присутствии нуклеофильных агентов:



## Волокна –

класс природных, искусственных и синтетических *полимерных материалов*.

К *природным волокнам* относят хлопковое, льняное, шерстяное волокно, а также шелк. *Искусственные волокна* получают путем химической модификации природных волокнообразующих полимеров, главным образом, целлюлозы и ее эфиров, например, вискозные и ацетатные волокна. Превалирующую роль играют *синтетические волокна*, получаемые из синтетических полимеров, например, полиолефинов, полиамидов, полиэфиров, полиакрилонитрила и т.д.

Существует два базовых метода производства синтетических волокон – формование из раствора и из расплава. Расплав или раствор полимера продавливают через узкие отверстия (фильеры) диаметром от десятков до сотен микрон, после чего проводят отверждение волокна либо за счет охлаждения в случае формования из расплава, либо в случае формования из раствора за счет испарения летучего растворителя или осаждения полимера.

Волокнообразующие полимеры должны иметь молекулярные массы в пределах от 20 000 до 200 000, причем верхний предел определяется вязкостью раствора или расплава, а нижний – требуемыми механическими свойствами материала, (1) сравнительно узкое молекулярно-массовое распределение (2) и плавиться без разложения или растворяться в доступных растворителях (3).

Основными эксплуатационными требованиями к волокнам являются высокий модуль упругости и высокая прочность. Увеличение обоих этих параметров достигают за счет *кристаллизации* и *ориентации* материала.

Одноосная вытяжка полимерного волокна в процессе прядения из раствора и из расплава приводит к формированию кристаллической, ориентированной структуры. Однако конечный материал характеризуется значительной долей дефектности, что приводит к снижению его прочности. Причины появления дефектов в промышленных ориентированных волокнах сводятся к следующему.

Расплавы или растворы полимеров, используемые при производстве волокон, со структурной точки зрения представляют собой сетку зацеплений, т.е. систему перепутанных и переплетенных макромолекулярных клубков. Ориентация подобной сетки неизбежно сопровождается разрывом макромолекул, образованием петель и узлов, что и определяет дефектность конечного материала.

Избежать указанных недостатков удастся при использовании «гель-технологии», разработанной в конце XX века. В качестве исходной системы применяют разбавленные растворы полимеров, что позволяет полностью избежать перекрывания макромолекулярных клубков и образования сетки зацеплений. При ориентации подобной системы каждый изолированный макромолекулярный клубок разворачивается индивидуально, в результате чего структура конечного материала представляет собой совокупность максимально вытянутых и параллельно уложенных макроцепей. «Гель-технология» реализована для производства высокопрочных и высокомодульных полиэтиленовых и полипропиленовых волокон.

В другом варианте этого технологического подхода в качестве прекурсора используют монокристаллические маты сверхвысокомолекулярного полиэтилена, построенные из единичных складчатых монокристаллов с толщиной до нескольких десятков нанометров. Эти заготовки могут быть подвергнуты сверхвысокой ориентационной вытяжке с достижением величин модуля упругости  $120 \div 200$  ГПа и прочности  $2,5 \div 5,0$  ГПа.

Очевидно, что верхней температурой эксплуатации волокон является температура плавления полимера.

Ассортимент производимых в настоящее время волокон чрезвычайно широк. Приведем лишь несколько примеров промышленных волокон.

Волокна на основе полиолефинов (полиэтилен, полипропилен) характеризуются высокими величинами модуля упругости ( $100 \div 200$  ГПа) и прочности ( $2 \div 4$  ГПа), а также устойчивостью к химическим реагентам, УФ- и атмосферостойкостью. Основным их недостатком является низкая температура эксплуатации, не превышающая  $90 \div 110^\circ\text{C}$ , что определяется низкими температурами плавления данных полимеров.

Волокна на основе ароматических полиамидов (например, торговая марка «Кевлар») имеют модуль упругости до 200 ГПа и прочность до 4,5 ГПа. Их можно использовать в температурном интервале до  $400 \div 700^{\circ}\text{C}$ . Такие волокна обладают хорошими текстильными свойствами, что позволяет получать на их основе ткани, жгуты, канаты, а также нетканые материалы.

По термостойкости «чемпионом» среди полимерных волокон являются углеродные волокна, получаемые карбонизацией полиакрилонитрила, пеков и вискозы. В присутствии кислорода они выдерживают нагревание до  $1200 \div 1500^{\circ}\text{C}$ , а в отсутствии кислорода – до  $2000 \div 2500^{\circ}\text{C}$ .

## Вулканизация –

метод модификации каучуков, заключающийся в редкой сшивке макромолекул с образованием трехмерной химической сетки. Расстояния между сшивками (узлами химической сетки) должно во много раз превышать величину *кинетического сегмента* полимера.

В результате вулканизации макромолекулярные клубки теряют способность к перемещениям друг относительно друга, и деформация развивается только за счет сегментальной подвижности участков макромолекул между узлами сшивки. Это позволяет полностью исключить вязкое течение макромолекулярных клубков, т.е. необратимую составляющую вязкоупругой деформации, сохранив при этом *высокоэластичность* материала, т.е. его способность в большом (до 1000 %) обратимым деформациям.

Вулканизация также приводит к вырождению вязкотекучего состояния каучука, что расширяет температурный интервал эксплуатации материала до температуры его термического разложения. При этом каучуки полностью теряют способность растворяться в низкомолекулярных жидкостях.

Различают серную и бессерную вулканизацию.

Серная вулканизация была открыта в 1839 г. американским изобретателем Ч. Гудьиром. Этот метод, основанный на нагревании смеси серы с каучуком до  $130\text{--}160^{\circ}\text{C}$ , в различных модификациях до сих пор широко используют в промышленности для производства эластомеров (резины). Эффективность вулканизации диеновых каучуков серой существенно повышается в присутствии активаторов и ускорителей. К активаторам относятся: оксиды металлов ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{MgO}$ ) и органические кислоты (стеариновая кислота); к ускорителям – меркаптобензтиазол, бензтиазолы, дитиокарбаматы и тиурамдисульфиды.

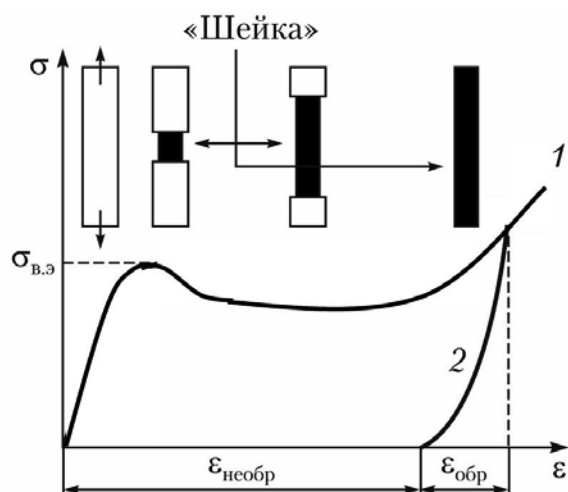
Бессерную вулканизацию используют для сшивания насыщенных полимеров (сополимеров этилена с пропиленом или изобутиленом, полидиметилсилоксанов и др.). Например, вулканизацию эластомеров на основе частично хлорированного полиэтилена проводят под действием оксидов металлов.

Вулканизация также имеет место под действием свободнорадикальных инициаторов (например, перекисей) или излучений высокой энергии (например,  $\gamma$ -излучения). Механизм реакции заключается в гомолитическом отрыве подвижного атома, например, атома водорода от полимерной цепи с образованием на ней свободного радикала. Рекомбинация макрорадикалов в итоге приводит к образованию разветвленных и сшитых полимерных продуктов.

## Вынужденная эластичность –

молекулярный механизм пластической деформации полимерных стекол, реализующийся в интервале температур между температурой хрупкости  $T_{\text{хр}}$  и температурой стеклования  $T_{\text{с}}$  и связанный с деформацией макромолекулярных клубков за счет сегментальной подвижности, активируемой действием двух полей – теплового и механического:  $kT + \gamma\sigma$ , где  $\sigma$  - внешнее механическое напряжение,  $\gamma$  - коэффициент.

С молекулярно-кинетической точки зрения в стеклообразном состоянии при  $T < T_{\text{с}}$  сегментальная подвижность аморфных полимеров полностью «заморожена». При этом стеклообразные полимеры обладают способностью к большой (десятки – сотни процентов) пластической деформации. Для анализа природы этого поведения рассмотрим типичную деформационную кривую стеклообразного полимера (рис. 1, кривая 1).



Начальный участок этой кривой характеризуется линейной зависимостью напряжения от деформации и формально может быть описан законом Гука. По тангенсу угла наклона этого линейного участка оценивают модуль упругости материала. При увеличении деформации наблюдается отклонение от линейности, и динамометрическая кривая проходит через ярко выраженный максимум.

Рис. 1. Типичная кривая растяжения (1) и сокращения (2) стеклообразного полимера

После этого деформирование протекает при постоянном напряжении (стадия стационарного развития деформации) до участка ориентационного упрочнения, который характеризуется ростом напряжения.

---

При деформациях, соответствующих максимуму на деформационной кривой, растяжение полимерного стекла сопровождается появлением «шейки» – резкого локального сужения образца. На стадии стационарного развития деформации «шейка» постепенно растет по длине образца. При переходе к стадии ориентационного упрочнения образец полностью переходит в «шейку», структура которой представляет собой вытянутые цепи, ориентированные вдоль оси растяжения.

---

При разгрузке образца (кривая 2, рис. 1) часть деформации ( $\epsilon_{\text{обр}}$ ) обратимо восстанавливается, т.е. релаксирует. При этом разгруженный, деформированный полимер характеризуется большой остаточной необратимой деформацией  $\epsilon_{\text{необр}}$ . При  $T < T_{\text{с}}$  она сохраняется в полимере неограниченное время, однако, полностью восстанавливается при нагревании деформированного полимерного стекла до температуры стеклования. В результате образец принимает исходные размеры и форму.

Движущей силой процесса обратимого восстановления деформации является сегментальная подвижность, термически активированная в полимере при температуре стеклования. Отсюда следует, что и прямой процесс, т.е. процесс деформирования также развивается за счет перемещения сегментов.

При деформировании стеклообразного полимера активация сегментальной подвижности, обуславливающая макроскопическую деформацию, реализуется под действием двух полей – теплового и механического. Этот механизм деформации, разработанный А.П. Александровым, носит название *вынужденная эластичность*. Таким образом, *молекулярный механизм вынужденной эластичности, как и высокоэластичности, связан с деформацией (разворачиванием) макромолекул за счет сегментальной подвижности*.

Вынужденная эластичность активируется адекватной суммой тепловой и механической энергий:  $kT + \gamma\sigma$ . При данной температуре (т.е. при данном вкладе  $kT$ ) для реализации вынужденно-эластической деформации к образцу полимерного стекла необходимо приложить определенное напряжение, равное напряжению, соответствующему пику на динамометрической кривой (рис. 1). Это напряжение носит название *предел вынужденной эластичности*  $\sigma_{в.э.}$ .

При уменьшении температуры (т.е. вклада  $kT$ ) развитие вынужденной эластичности требует более высоких величин  $\sigma_{в.э.}$  (рис. 2, температуры  $T_4 - T_6$ ). При дальнейшем понижении температуры характер деформации меняется, и полимер хрупко разрушается на начальном участке деформационной кривой (рис. 2, температура  $T_1$ ).

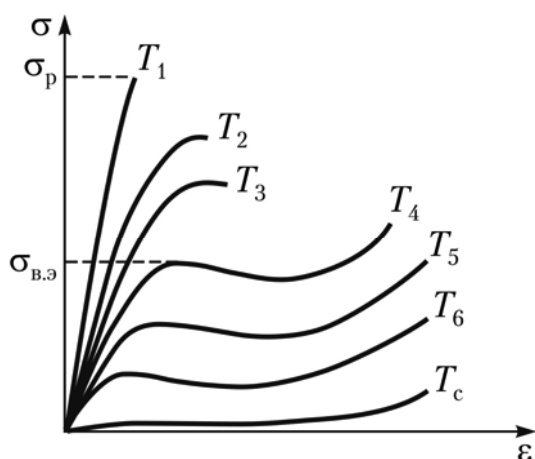
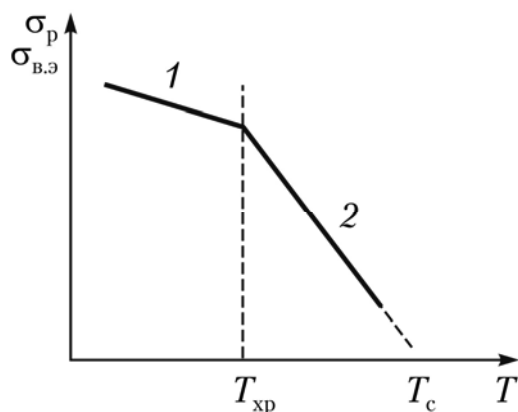


Рис. 2. Кривые растяжения стеклообразных полимеров при температурах  $T_1 < T_2 < T_3 < T_4 < T_5 < T_6 < T_c$

Наблюдаемое поведение обусловлено тем, при низких температурах предел вынужденной эластичности превышает напряжение хрупкого разрушения или *прочность* материала  $\sigma_p$ . Критическую температуру перехода от вынужденной эластичности (в общем случае, пластичности) к хрупкости называют *температурой хрупкости*  $T_{хр.}$ .



Экспериментально температуру хрупкости определяют по пересечению температурных зависимостей напряжения хрупкого разрушения (прочности) и предела вынужденной эластичности (рис. 3).

Рис. 3. Температурные зависимости напряжения хрупкого разрушения  $\sigma_p$  (1) и предела вынужденной эластичности  $\sigma_{в.э.}$  (2)



При увеличении температуры (т.е. вклада  $kT$ ) развитие вынужденной эластичности требует более низких величин  $\sigma_{в.э.}$ . При температуре стеклования  $T_c$  и выше сегментальная подвижность активирована только термическим полем, в результате чего наблюдается переход от вынужденной эластичности к *высокоэластичности*. В связи с этим, экстраполяция температурной зависимости предела вынужденной эластичности на нулевое значение позволяет оценить температуру стеклования полимера (рис. 3).

Таким образом, температурный интервал вынужденно-эластических деформаций лежит в пределах от температуры хрупкости до температуры стеклования полимера.

При данной температуре испытания увеличение скорости деформации влияет на механическое поведения полимера аналогично понижению температуры – предел вынужденной эластичности растет, и затем наблюдается переход к хрупкому разрушению (см. *Температурно-временная суперпозиция*). Это поведение отражает релаксационный характер вынужденно-эластической деформации. Поступательные перемещения сегментов под действием теплового и механического полей требуют определенного времени. При увеличении скорости деформации время нагружения уменьшается, и сегменты не успевают переместиться друг относительно друга. В результате эффективный предел вынужденной эластичности растет, и происходит переход от пластичности к хрупкости.

## Высокомолекулярные соединения –

химические соединения, с молекулярной массой от нескольких тысяч до нескольких миллионов углеродных единиц. Подавляющее большинство высокомолекулярных соединений составляют *полимеры*.

## Высокоэластическое состояние –

физическое состояние аморфного полимера, которое для линейных образцов наблюдается в интервале температур от *температуры стеклования* до *температуры текучести*, а для редкосшитых, вулканизированных – от температуры стеклования до температуры термического разложения полимера. Отличительной особенностью полимеров в высокоэластическом состоянии (*каучуки*) является *высокоэластичность*.

## Высокоэластичность –

способность линейных и редкосшитых (вулканизированных) аморфных полимеров, находящихся в *высокоэластическом состоянии*, к большим (до 1000 %) обратимым деформациям. Полимеры, которые в интервале температур эксплуатации находятся в высокоэластическом состоянии и проявляют высокоэластичность, называют *каучуками* или *эластомерами*.

С макромолекулярной точки зрения обратимые деформации при вытяжке эластомеров определяются разворачиванием свернутых макромолекул (макромолекулярных клубков). При разгрузке вследствие теплового движения фрагментов макромолекулы (сегментов) вытянутые цепи возвращаются в исходное свернутое состояние, характеризующееся максимумом энтропии. При этом образец эластомера обратимо принимает исходные размеры и форму.

Природа такого поведения сродни энтропийной объемной упругости газов. Поэтому, как и для газов, модуль упругости  $E$  полимеров в высокоэластическом

состоянии прямо пропорционален температуре ( $E \sim T$ ) и имеет низкие значения ( $0.1 \div 10$  МПа). Высокоэластическая деформация эластомера практически не сопровождается изменением объема и внутренней энергии.

Закономерности обратимой высокоэластической деформации прямо противоположны таковым для упругой деформации твердых, например, кристаллов. Для последних величина обратимых гуковских деформаций не превышает нескольких десятых долей процента, а модуль упругости обратно пропорционален температуре ( $E \sim 1/T$ ). Это коренное различие связано с тем, что упругость твердого тела имеет не энтропийный, а энергетический характер и определяется работой против сил межмолекулярных и межатомных взаимодействий.

Отметим также, что высокоэластическая деформация сопровождается экзотермическим эффектом, а обратимый, высокоэластический возврат в исходное состояние после разгрузки (восстановление деформации) – эндотермическим аналогично поведению газов и прямо противоположно поведению твердых упругих тел.

С практической точки зрения свойство высокоэластичности определяет использования полимеров для производства синтетических каучуков и резинотехнических изделий на их основе. Основным потребителем этой продукции является шинная промышленность.

## Вязкость –

количественная характеристика, описывающая сопротивление жидкости вязкому течению.

Сопротивление жидкости вязкому течению связано с преодолением сил межмолекулярных взаимодействий. Поступательные перемещения молекул жидкости относительно друг друга приводят к возникновению внутреннего трения, что обуславливает диссипацию части механической энергии в виде тепла. В связи с этим, вязкость служит также мерой механической энергии, рассеиваемой в процессе течения жидкости.

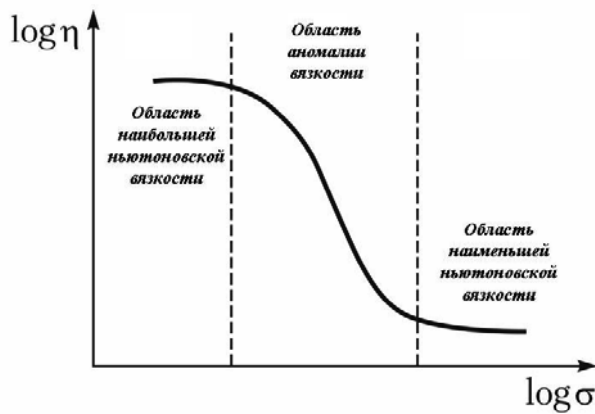
---

В единицах СГС вязкость измеряется в пуазах (П) или сантипуазах (сП), а в единицах СИ – в паскаль-секундах ( $\text{Па} \cdot \text{с}$ ), причем  $1 \text{ П} = 0,1 \text{ Па} \cdot \text{с}$ .

---

Поведение идеальной вязкой жидкости описывает закон *Ньютона*:  $\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt}$ , где  $\sigma$  - напряжение, вызывающее течение,  $\frac{d\varepsilon}{dt}$  - скорость деформации  $\varepsilon$  или скорость течения,  $\eta$  - вязкость жидкости, т.е. коэффициент пропорциональности между приложенным напряжением и скоростью вызванного им течения.

Жидкости, течение которых подчиняется закону Ньютона, называют *ньютоновскими*. Для полимерных жидкостей, например, для полимеров в *вязкотекучем состоянии*, а также для полуразбавленных и концентрированных растворов реологическое поведение имеет более сложный характер.



В областях наибольшей и наименьшей ньютоновской вязкости  $\eta$  не зависит от напряжения  $\sigma$ . Это значит, что течение полимера подчиняется закону Ньютона (рис. 1).

Рис. 1. Зависимость вязкости  $\eta$  полимерной жидкости от напряжения  $\sigma$

В промежуточной области напряжений (область аномалии вязкости) вязкость заметно понижается по мере роста напряжения, т.е. для описания течения жидкости в этом интервале закон Ньютона неприменим. Аномалия вязкости связана с комплексом структурных перестроек, вызванных приложенным механическим полем. К подобным изменениям структуры относят в первую очередь разрушение флуктуационной сетки, стабилизированной межмолекулярными и межсегментальными физическими взаимодействиями. Иными словами, область наибольшей ньютоновской вязкости соответствует течению «структурированной» полимерной жидкости, а область наименьшей ньютоновской вязкости – течению полимерной жидкости с разрушенной флуктуационной структурой.

Для разбавленных растворов полимеров измерение вязкости основано на оценке времени истечения определенного количества жидкости через капилляр заданного размера.

Расчет абсолютной вязкости основан на законе Пуазейля для объема жидкости  $Q$ , протекшего через цилиндрический капилляр длиной  $l$  и радиусом  $r$  при разности давления  $\Delta p = p_2 - p_1$  на концах капилляра в течение времени  $t$ :

$$Q = \frac{\pi r^4 \Delta p t}{8 \eta l}.$$

---

Если капилляр расположен вертикально, разность давлений создается гидростатическим столбом жидкости  $\Delta p = \rho g l$ , где  $\rho$  – плотность жидкости,  $g$  – ускорение свободного падения.

С учетом этого, 
$$Q = \frac{\pi r^4 g l}{8 \eta l} \rho t = \frac{\pi r^4 g}{8 \eta} \rho t.$$

Следовательно, 
$$\eta = \frac{\pi r^4 g}{8 Q} \rho t = K \rho t, \text{ где } K = \frac{\pi r^4 g}{8 Q} - \text{постоянная вискозиметра.}$$

---

При исследовании разбавленных растворов полимеров обычно определяют не абсолютную, а **относительную вязкость**  $\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0}$ , где  $\eta$  и  $\eta_0$  – вязкость раствора и растворителя, соответственно.

При условии, что плотности разбавленного раствора и чистого растворителя сопоставимы между собой ( $\rho \approx \rho_0$ ),  $\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0}$ , где  $t$  и  $t_0$  – время истечения определенного объема раствора и растворителя, соответственно.

Относительный прирост вязкости вследствие растворения полимера описывается **удельной вязкостью**  $\eta_{\text{уд}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{t - t_0}{t_0}$ .

Для оценки вклада полимерной компоненты в общий прирост вязкости раствора удельную вязкость нормируют на концентрацию полимера  $C$ . Данную величину называют **приведенной вязкостью**:  $\eta_{\text{пр}} = \frac{\eta_{\text{уд}}}{C} = \frac{t - t_0}{t_0 C}$ . Очевидно, что размерность приведенной вязкости обратна размерности концентрации.

Зависимость приведенной вязкости от концентрации раствора прямолинейна и описывается эмпирическим *уравнением Хаггинса*:  $\eta_{\text{пр}} = [\eta] + K_h [\eta]^2 C$ , где  $K_h$  – безразмерная константа Хаггинса, а  $[\eta]$  – *характеристическая вязкость*. Экспериментально характеристическую вязкость определяют экстраполяцией линейной зависимости  $\eta_{\text{пр}} = f(C)$  на нулевую концентрацию раствора, т.е.  $[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{\text{пр}}$ .

## Вязкость характеристическая –

величина, полученная экстраполяцией прямолинейной концентрационной зависимости приведенной вязкости разбавленного раствора полимера на нулевое значение концентрации  $[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{\text{пр}}$ .

При бесконечном разбавлении раствора неизбежна ситуация, когда вклад взаимодействий макромолекул друг с другом в гидродинамическое поведение раствора становится пренебрежимо малым и вязкость раствора определяется только свойствами самих макромолекул и характером их взаимодействия с растворителем.

Для более детального описания физического смысла характеристической вязкости рассмотрим *уравнение Эйнштейна*, выведенное для дисперсий

непротекаемых сплошных сфер:  $\eta_{\text{уд}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = 2.5 \varphi$ , где  $\varphi$  – объемная доля

растворенного вещества; 2,5 – коэффициент, учитывающий гидродинамическое взаимодействие жесткой сферической частицы со средой. Отсюда следует, что

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{уд}}}{C} = \frac{2.5}{\rho}, \text{ где } \rho - \text{плотность частицы.}$$

Таким образом, уравнение Эйнштейна означает, что характеристическая вязкость раствора сплошных не взаимодействующих сфер определяется только плотностью вещества и не зависит от молекулярной массы и размеров частиц. Отметим, что это уравнение справедливо также и для частиц несферической формы. В

этом случае численный коэффициент будет отличен от 2,5.

Уравнение Эйнштейна хорошо описывает гидродинамическое поведение разбавленных растворов глобулярных белков разных молекулярных масс. Макромолекулы синтетических гибкоцепных полимеров в растворе принимают *конформации* макромолекулярного клубка, в которых лишь 2 – 5% объема занято полимером, а 95 – 98% – растворителем. Однако при течении такие рыхлые клубки перемещаются в потоке вместе с включенным в них растворителем, в связи с чем носят название *условно непротекаемых клубков*. С точностью до отмеченной условности к таким системам может быть применено уравнение Эйнштейна.

Допустим, что в  $\Theta$ -состоянии макромолекулярный клубок имеет форму сферы, радиус которой равен среднеквадратичному радиусу инерции  $\langle R_g^2 \rangle_\Theta^{1/2}$ . Тогда, для характеристической вязкости такого раствора имеем

$$[\eta]_\Theta = 2,5N_A \frac{4}{3} \pi \frac{\langle R_g^2 \rangle_\Theta^{3/2}}{M} = 2,5N_A \frac{4}{3} \pi \frac{(\langle h^2 \rangle_\Theta / 6)^{3/2}}{M} = \Phi \frac{\langle h^2 \rangle_\Theta^{3/2}}{M},$$

где  $\Phi = 2,5N_A \frac{4}{3} \pi \left(\frac{1}{6}\right)^{3/2}$  – постоянная Флори, не зависящая от свойств полимера.

Это уравнение известно как *уравнение Флори-Фокса*.

Для растворов одного и того же полимера в различных растворителях молекулярная масса  $M$  постоянна и характеристическая вязкость пропорциональна только размерам макромолекул. Принимая, что формула Флори-Фокса справедлива не только для раствора полимера в  $\Theta$ -растворителе, запишем ее для любого растворителя с учетом *коэффициента набухания макромолекулы*  $\alpha$ :

$$[\eta] = \Phi \frac{\langle h^2 \rangle^{3/2}}{M} = \Phi \frac{\alpha^3 \langle h^2 \rangle_\Theta^{3/2}}{M}.$$

Отсюда следует, что **характеристическая вязкость пропорциональна удельному объему изолированного макромолекулярного клубка**  $[\eta] \sim \frac{\langle h^2 \rangle^{3/2}}{M}$ , а **величина  $1/[\eta]$  представляет собой концентрацию звеньев (или сегментов) в пределах данного клубка**. В связи с этим характеристическая вязкость может быть использована в качестве количественного критерия перехода от разбавленных к полуразбавленным растворам (см. *Растворы полимеров*).

Раствор считают разбавленным, если его концентрация  $C$  много меньше обратной характеристической вязкости ( $C \ll 1/[\eta]$ ). В точке кроссовера –  $C \sim 1/[\eta]$ , т.е. концентрация полимерных звеньев в клубке сопоставима с их средней концентрацией в растворе. В области полуразбавленных и концентрированных растворов, когда имеет место перекрывание и взаимопроникновение макромолекулярных клубков,  $C \gg 1/[\eta]$ .

Учитывая, что размер макромолекулярного клубка зависит от молекулярной массы, выразим характеристическую вязкость как функцию только одной переменной:  $[\eta] = KM^a$ . Это выражение носит название *уравнения Марка-Куна-Хаувинка* и позволяет применять метод вискозиметрии для определения молекулярной массы полимеров.

В уравнении Марка-Куна-Хаувинка значение  $K$  лежит в пределах от  $10^{-5}$  до  $10^{-2}$  и является константой для данной пары «полимер-растворитель» при данной температуре. Величина показателя степени  $a$  определяется конформацией макромолекул (табл. 1).

Таблица 1

**Показатель степени  $a$  в уравнении Марка–Куна–Хаувинка  
в зависимости от конформации макромолекулы**

Система	$a$
Эйнштейновские частицы и глобулы	0
Гибкоцепные полимеры в плохом растворителе (сжатые клубки)	0,2—0,3
Гибкоцепные полимеры в $\Theta$ -растворителе (невозмущенные клубки)	0,5
Гибкоцепные полимеры в хорошем растворителе (набухшие клубки)	0,6—0,8
Жесткоцепные полимеры (протекаемые клубки)	1,0—1,5
Жесткоцепные полимеры (стержни)	1,7—2,0

Легко заметить, что величина  $a$  растет от 0 до 1 для условно сферических частиц по мере уменьшения плотности частицы и увеличения в ней содержания растворителя. Потеря сферической формы и переход к максимально асимметричной конформации стержня приводит к дальнейшему росту параметра  $a$  от 1 до 2.

При использовании уравнения Марка-Куна-Хаувинка для определения молекулярной массы полимера необходимо знать параметры данного уравнения, а именно, величины  $K$  и  $a$ . Для их оценки измеряют характеристические вязкости серии растворов узких фракций полимера с известными, определенными независимыми методами молекулярными массами, после чего строят зависимость  $\lg[\eta]$  от  $\lg M$ . Согласно уравнению Марка-Куна-Хаувинка,  $\lg[\eta] = \lg K + a \lg M$ .

Тангенс угла наклона этой линейной зависимости равен  $a$ , а ее пересечение с осью ординат –  $\lg K$ . Полученные таким образом параметры используют в дальнейшем для определения молекулярных масс данного полимера в данном растворителе при данной температуре. Отметим, что величины  $K$  и  $a$  табулированы в многочисленных справочниках, что делает метод вискозиметрии наиболее простым и доступным способом измерения молекулярно-массовых характеристик полимеров.

Для полидисперсных полимеров молекулярная масса, экспериментально определяемая методом вискозиметрии, носит название **средневязкостной молекулярной массы**  $M_\eta$ . Для гибкоцепных полимеров соотношение между среднечисловой  $M_n$ , средневесовой  $M_w$  и средневязкостной  $M_\eta$  молекулярными массами определяется неравенством:  $M_n < M_\eta < M_w$ .

## Вязкотекучее состояние полимеров –

физическое состояние, которое для аморфных полимеров наблюдается при температурах выше *температуры текучести*, а для полукристаллических – выше *температуры плавления*.

Вязкотекучее состояние используют в первую очередь для переработки полимеров методами экструзии, литья, пневмоформования и т.д. С молекулярно-кинетических позиций в вязкотекучем состоянии в полимерах развивается необратимая деформация течения, обусловленная взаимными перемещениями макромолекулярных клубков. На практике кроме деформации течения в полимерных жидкостях или расплавах имеют место высокоэластические и упругие деформации, протекание которых в процессе переработки полимера приводит к понижению формоустойчивости конечных изделий и ухудшению их потребительских свойств.

Для аморфных полимеров переход в вязкотекучее состояние наблюдается при *температуре текучести*  $T_t$ , которая растет при увеличении молекулярной массы полимера. Для ряда полимеров по мере повышения молекулярной массы температура текучести начинает превышать температуру термической деструкции материала, что делает невозможным его переработку. Типичным примером является полиметилметакрилат, для которого процессы деполимеризации проявляются уже при температурах  $\sim 200^\circ\text{C}$ . В связи с этим, методы экструзии и литья применимы только для полиметилметакрилата с достаточно низкой (не более 200 000) молекулярной массой, для которого  $T_t < 200^\circ\text{C}$ .

Физико-механическое поведение полимеров в вязкотекучем состоянии или полимерных жидкостей удовлетворительно описывает *закон Ньютона*, а *вязкость* является их основной характеристикой.

Зависимость вязкости от температуры описывается экспоненциальной зависимостью с учетом энергии активации вязкого течения  $E_a$ . По мере возрастания молекулярной массы  $M$  энергия активации вязкого течения возрастает. Однако при превышении критической величины молекулярной массы, сопоставимой с величиной сегмента, зависимость  $E_a = f(M)$  запределивается. Это поведение свидетельствует о том, что в процессе течения взаимное перемещение макромолекулярных клубков или относительное смещение их центров масс осуществляется путем коррелированных перемещений сегментов полимерных цепей.

Естественно, что активационные параметры элементарного акта течения, связанного с поступательным перемещением сегментов, не зависят от молекулярной массы макромолекулы. Однако от нее заметно зависит абсолютное значение вязкости. Для необратимого смещения центра масс макромолекулярного клубка необходимо согласованное перемещение ряда сегментов. Чем больше длина цепи, тем большее число таких перемещений для этого требуется.

Теоретические расчеты и экспериментальные данные показывают, что общая зависимость вязкости от молекулярной массы разделяется на два участка. При низких величинах молекулярной массы  $\eta \sim M$ . После достижения некоторого критического значения молекулярная масса оказывает более сильное влияние на вязкость, и  $\eta \sim M^{3.5}$ . Одной из причин наблюдаемого поведения является то, что при увеличении длины макромолекул формируется сетка зацеплений с образованием обобщенного клубка.



## Вязкоупругость –

механическое поведение конденсированных тел, представляющее собой суперпозицию упругой деформации и деформации вязкого течения и описываемое комбинацией закона Гука  $\sigma = E\varepsilon$  и закона Ньютона  $\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt}$  (см. *Механика полимеров*). Признаками вязкоупругости являются сосуществование обратимой и необратимой составляющих деформации  $\varepsilon = \varepsilon_{\text{обр}} + \varepsilon_{\text{необр}}$  (1) и/или сосуществование упругой и вязкой компонент механической работы  $A_d = A_{\text{упр}} + A_{\text{п}}$  (2).

Вязкоупругость проявляется как зависимость механического поведения материала от времени наблюдения или от времени силового воздействия.

Например, если наблюдать за куском битума в течение часа, то за этот промежуток времени он полностью сохранит свой объем и форму, что является признаком твердого тела. Растекание битума при комнатной температуре под действием собственного веса, т.е. жидкоподобное поведение при сохранении объема, но не формы, становится заметным лишь при увеличении времени наблюдения до нескольких недель. Тот же битум при очень быстром (ударном) нагружении демонстрирует отклик, типичный для упругого твердого тела и описываемый законом Гука. При силовом воздействии, приложенном к образцу в течение длительного времени, битум течет, как вязкая жидкость, в соответствии с законом Ньютона.

Еще в XIX в. для объяснения зависящего от времени отклика природных смол (гудрон, битум, деготь и т.д.) выдающийся британский физик, математик и механик Д.К. Максвелл предложил механическую модель, представляющую собой последовательно соединенные пружину (упругий элемент с модулем упругости  $E$ ) и поршень в жидкости (вязкостный элемент с вязкостью  $\eta$ ).

При растяжении общая деформация модели Максвелла складывается из упругой деформации пружины  $\varepsilon_{\text{упр}}$  и деформации  $\varepsilon_{\eta}$ , обусловленной движением поршня в вязкой среде:

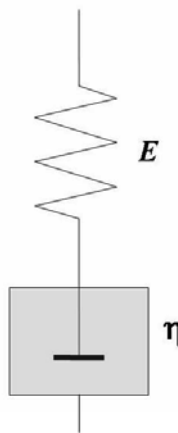
$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{упр}} + \varepsilon_{\eta}.$$

После дифференцирования и соответствующей подстановки с учетом законов Гука и Ньютона получим

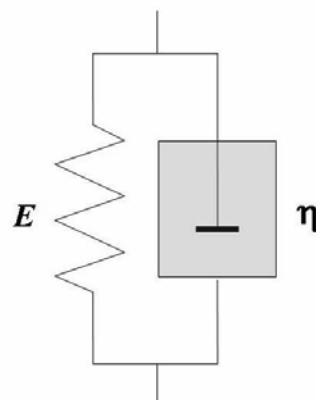
$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta}$$

или

$$\frac{d\sigma}{dt} = E \frac{d\varepsilon}{dt} - \frac{\sigma}{\eta/E}.$$



Модель Максвелла



Модель Фойгта-Кельвина

В модели Фойгта-Кельвина те же элементы соединены параллельно, и общая деформация модели при ее растяжении равна упругой и вязкостной составляющим:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{упр}} = \varepsilon_{\eta},$$

а общее напряжение является суммой напряжения  $\sigma_{\text{упр}}$ , необходимого для деформации пружины, и напряжения  $\sigma_{\eta}$ , требуемого для перемещения поршня в вязкой жидкости:

$$\sigma = \sigma_{\text{упр}} + \sigma_{\eta}.$$

Принимая во внимание законы Гука и Ньютона, получаем

$$\sigma = E\varepsilon + \eta \frac{d\varepsilon}{dt} \quad \text{или} \quad \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\sigma - E\varepsilon}{\eta}.$$

Рассмотренные модели адекватно отражают те или иные аспекты механического поведения вязкоупругих тел. Более сложные механические модели представляют собой различные комбинации упругого и вязкостного элементов.

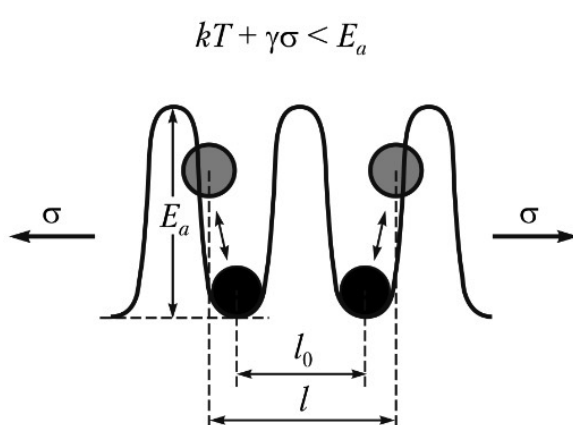
Как отмечено выше, **вязкоупругость проявляется как сочетание двух базовых механизмов деформации – упругости и вязкого течения.**

**Макроскопическая деформация** физических тел, т.е. изменение их размеров и формы, **обусловлена взаимными перемещениями кинетических единиц** – микроскопических структурных элементов, участвующих в элементарном акте деформации и обладающих колебательными и поступательными степенями свободы.

Поясним эти тезисы на примере низкомолекулярного аморфного соединения, для которого кинетической единицей является молекула.

В твердом стеклообразном состоянии при данной температуре  $T$  молекулы указанного физического тела совершают колебания около положения равновесия. Амплитуда этих колебаний определяется тепловой энергией  $kT$ . В условиях внешнего силового воздействия твердое тело находится под действием двух полей – термического  $kT$  и механического  $\gamma\sigma$ , где  $\sigma$  – приложенное напряжение,  $\gamma$  – коэффициент.

В случае **упругой деформации** сумма термической и механической энергий меньше величины активационного барьера ( $kT + \gamma\sigma < E_a$ ) (рис. 1). При этом наблюдается лишь взаимное смещение кинетических единиц относительно положения равновесия, что, тем не менее, приводит к появлению определенной деформации



$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0}. \quad \text{Механическая работа}$$

деформации тратится на преодоление сил межмолекулярного взаимодействия. При разгрузке кинетические единицы (молекулы) возвращаются в исходное положение, обуславливая обратимый характер деформаций.

**Рис. 1. Молекулярный механизм упругой деформации**

Подобное деформационное поведение является упругим и подчиняется закону Гука. **Упругие деформации имеют энергетическую природу**, т.к. определяются энергетикой межмолекулярного взаимодействия, а **мерой упругого сопротивления тела внешним нагрузкам является модуль упругости**. По мере роста температуры амплитуда колебаний кинетических единиц увеличивается, межмолекулярное взаимодействие ослабевает, и модуль упругости тела уменьшается.

Для **вязкого течения** рассмотрим два случая.

1. **В жидком вязкотекучем состоянии** тепловое движение молекул ( $kT \geq E_a$ ) обеспечивает переход данных кинетических единиц из одной потенциальной ямы в другую, что представляет собой элементарный акт течения жидкости под действием собственного веса (рис. 2.).
2. **В твердом стеклообразном состоянии** молекулы способны лишь совершать колебания около положения равновесия ( $kT < E_a$ ). При приложении внешнего механического воздействия становятся возможны взаимные перемещения кинетических единиц (молекул) за счет их переходов в соседние потенциальные ямы, т.е. деформация течения, которая для твердых тел называется **пластической деформацией**. Очевидно, что развитие пластической деформации наблюдается только тогда, когда набрана адекватная сумма термической и механической энергий, большая или равная величине активационного барьера ( $kT + \gamma\sigma \geq E_a$ ) (рис. 3).

---

По мере роста температуры пластическая деформация реализуется при меньшем напряжении. Эти молекулярно-кинетические закономерности были формализованы американским физикохимиком Г. Эйрингом (для течения вязких жидкостей) и советским физиком А.П. Александровым (для пластической деформации полимеров) в виде выражения

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_0 \exp\left(\frac{E_a - \gamma\sigma}{kT}\right),$$

где  $\dot{\varepsilon} = \frac{d\varepsilon}{dt}$  – скорость течения или скорость пластической деформации,  $\dot{\varepsilon}_0$  – предэкспонента.

---

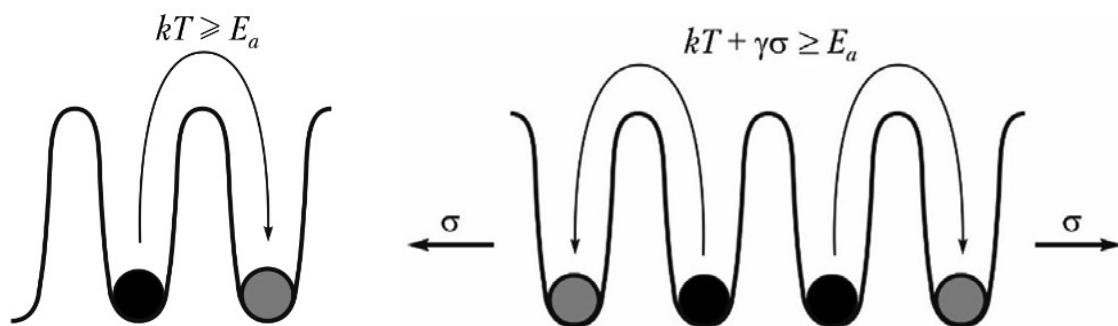


Рис. 2 (слева). Молекулярный механизм течения

Рис. 3 (справа). Молекулярный механизм пластической деформации

Переход кинетической единицы из одной потенциальной ямы в другую (элементарный акт деформации течения или пластической деформации, рис. 2 и 3) происходит не мгновенно, а требует определенного времени  $\tau$ . В связи с этим, проявление указанных процессов определяется соотношением времени наблюдения или времени воздействия  $t$  и времени поступательного перемещения кинетической единицы  $\tau$ .

В приведенном выше примере с куском битума если время наблюдения много больше времени поступательного перемещения кинетической единицы ( $t \gg \tau$ ), то за время наблюдения успевает развиться ярко выраженное течение, и мы воспринимаем данное тело как жидкость, сохраняющую свой объем, но не форму. В противном случае, мы воспринимаем данный объект как твердое тело, сохраняющее и объем, и форму.

Та же ситуация наблюдается и для пластической деформации. Даже при выполнении условия  $kT + \gamma\sigma \geq E_a$  если время воздействия много меньше времени поступательного перемещения кинетической единицы  $t \ll \tau$ , пластическая деформация не успевает развиться, и наблюдается чисто упругий отклик материала на внешнее воздействие. Пластическая деформация реализуется только при условии  $t \gg \tau$ .

Взаимосвязь между этими двумя временными параметрами определяется **числом Дебори**  $De = \frac{\tau}{t}$ , введенным в 1962 г. австрийским инженером М. Рэйнером.

Материал считается идеально упругим, если  $De \rightarrow \infty$ . Для идеальной жидкости  $De \rightarrow 0$ . Для вязкоупругих тел (в первую очередь, для полимеров)  $De \sim 1$ .

В рамках молекулярно-кинетического анализа физико-механического поведения материала первоочередной задачей является определение кинетической единицы. Для низкомолекулярных аморфных тел кинетической единицей является молекула. Ситуация осложняется при переходе к полимерам.

Очевидно, что кинетическими единицами могут служить, собственно, макромолекулы (макромолекулярные клубки), способные перемещаться друг относительно друга. Однако в индивидуальной макромолекуле можно выделить *кинетические сегменты* – минимальные отрезки цепи, способные к поступательным перемещениям, активированным температурой или внешним напряжением.

Таким образом, в отличие от низкомолекулярных тел **в полимерах существуют два типа кинетических единиц – кинетический сегмент и макромолекулярный клубок.**

Тогда при приложении внешнего напряжения в полимерах возможно развитие:

- необратимой деформации течения за счет перемещения макромолекулярных клубков друг относительно друга, т.е. за счет смещения их центров масс (идеальное вязкое течение или идеальная полимерная жидкость);
- высокоэластической обратимой деформации за счет разворачивания клубков, обусловленной только перемещениями сегментов (сегментальной подвижностью), без смещения центров масс макромолекулярных клубков (идеальная *высокоэластичность* или идеальный каучук);
- деформации, включающей комбинацию двух вышеуказанных случаев (реальная вязкоупругость).

Для более подробного молекулярно-кинетического анализа вязкоупругого поведения аморфных полимеров привлечем результаты циклического деформирования каучуков.

---

При циклических испытаниях образец каучука растягивают с постоянной скоростью до определенной величины деформации или напряжения, после чего с той же скоростью проводят разгрузку (сокращение) до достижения нулевой величины напряжения. Выбирают интервал деформаций, где не наблюдается вызванных силовым воздействием структурных перестроек, и, следовательно, не изменяются активационные параметры деформационных процессов (область *линейной вязкоупругости*).

---

На рис. 4а показана типичная диаграмма «растяжение–сокращение» для линейного несшитого каучука. При разгрузке до нулевого значения напряжения образец характеризуется значительной величиной остаточной необратимой деформации ( $\epsilon_{\text{необр}}$ ), природа которой связана с необратимым вязким течением макромолекулярных клубков. При этом высокоэластическая обратимая часть деформации ( $\epsilon_{\text{обр}}$ ) восстанавливается при разгрузке вследствие сегментальной подвижности макромолекул. Таким образом, общая деформация несшитого каучука может быть представлена как сумма отмеченных выше компонент:  $\epsilon = \epsilon_{\text{обр}} + \epsilon_{\text{необр}}$ .

Кривые растяжения и сокращения не совпадают, что приводит к появлению петли гистерезиса.

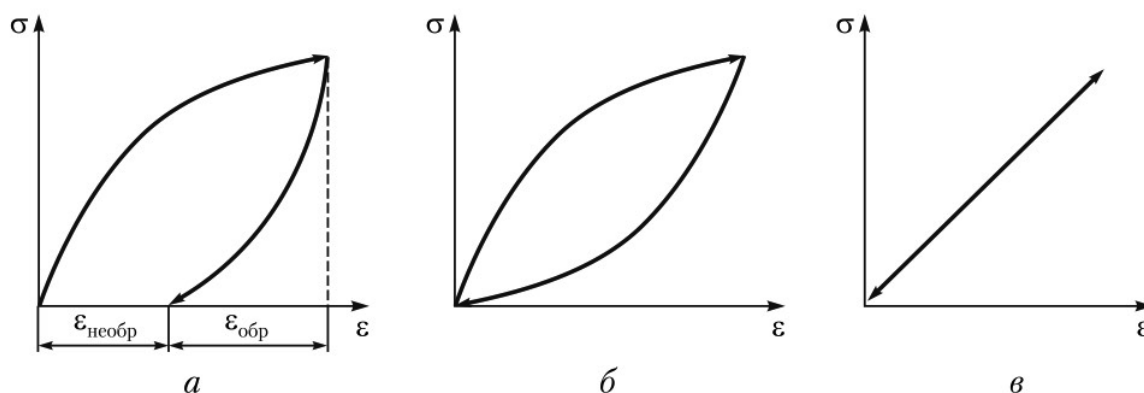


Рис. 4. Циклы «растяжение–сокращение» для линейного каучука (а), сшитого каучука (б) и идеально упругого тела (в)

Вулканизация (редкая сшивка) каучука полностью исключает взаимные поступательные перемещения макромолекулярных клубков, т.е. вязкое течение. Деформация развивается только по механизму высокоэластичности за счет сегментальной подвижности, и, как результат, разгрузка сшитого полимера сопровождается обнулением заданной деформации и полным восстановлением исходного размера (рис. 4б). Однако и этот вид деформации также характеризуется заметным гистерезисом.

---

### В циклических испытаниях

• **площадь под кривой растяжения  $S$**  представляет собой работу деформации на единицу объема образца.

$$S = \int_0^{\varepsilon} \sigma d\varepsilon, \text{ причем } \sigma d\varepsilon = \frac{f}{S_{\text{п.с.}}} \frac{dl}{l_0} = \frac{f dl}{V} = \frac{A_d}{V},$$

где  $f$  – сила,  $S_{\text{п.с.}}$  – площадь поперечного сечения образца,  $V$  – начальный объем образца,  $A_d$  – работа деформации.

• **площадь под кривой сокращения** характеризует часть затраченной работы  $A_{\text{упр}}$ , которую физическое тело обратимо (упруго) возвращает при разгрузке.

• **площадь петли гистерезиса** характеризует ту часть затраченной работы, которая необратимо «потеряна» при циклическом испытании,  $A_{\text{п.}}$ .

• наблюдаемые **механические потери** количественно оценивают по коэффициенту

$$\text{механических потерь } \chi = \frac{A_{\text{п.}}}{A_d}.$$

---

Для сравнения на рис. 4в приведена диаграмма «растяжение–сокращение» для идеально упругого гукковского тела. **Истинная упругость характеризуется как геометрической обратимостью деформации** (полное восстановление исходного размера и формы после разгрузки), **так и ее термодинамической обратимостью** (прямой и обратный процессы проходят через одни и те же промежуточные состояния). Иными словами, вся затраченная на деформацию работа полностью возвращается при сокращении, и механические потери отсутствуют ( $\chi = 0$ ).

Отметим, что при деформации (вязком течении) идеальной жидкости вся затраченная на деформацию работа полностью «потеряна» ( $\chi = 1$ ).

---

Природа механических потерь связана с молекулярным механизмом течения, т.е. поступательными перемещениями тех или иных кинетических единиц. При взаимном перемещении молекул жидкости, макромолекулярных клубков и сегментов каучука возникает внутреннее трение, в результате чего механическая работа полностью или частично рассеивается в виде тепла. В противоположность этому, упругая деформация гукковского тела определяется отклонением кинетических единиц от положения равновесия без поступательных перемещений. Как результат, внутреннее трение не возникает, механические потери не наблюдаются и гистерезис отсутствует.

---

Очевидно, что вязкоупругое тело, сочетающее как упругие деформации, так и деформации вязкого течения, характеризуется коэффициентом механических потерь, лежащим в пределах  $0 < \chi < 1$ . При этом площадь под кривой сокращения соответствует упругой составляющей деформации  $A_{\text{упр}}$ , а площадь петли гистерезиса – составляющей, связанной с вязкой компонентой деформации  $A_{\text{п.}}$ . Затраченную же на деформацию работу представляют как сумма этих двух составляющих:  $A_d = A_{\text{упр}} + A_{\text{п.}}$ . Существование этих компонент является отличительной чертой вязкоупругого тела. Иными словами, несмотря на геометрическую обратимость деформации, сшитый каучук (рис. 4б) является вязкоупругим телом.

Наличие гистерезиса, т.е. механических потерь является признаком неравновесности процесса, а площадь петли гистерезиса и величина коэффициента механических потерь служат количественной мерой неравновесности. В равновесных процессах, например, в случае деформации идеально упругого тела (рис. 4а) в каждый момент времени система достигает равновесия и гистерезис отсутствует.

Таким образом, *признаками вязкоупругости являются сосуществование обратимой и необратимой составляющих деформации  $\varepsilon = \varepsilon_{\text{обр}} + \varepsilon_{\text{необр}}$  (1) и/или сосуществование упругой и вязкой компонент механической работы  $A_d = A_{\text{упр}} + A_{\text{п}}$  (2).*



## Гетероцепные полимеры –

см. *Полимеры гетероцепные*.

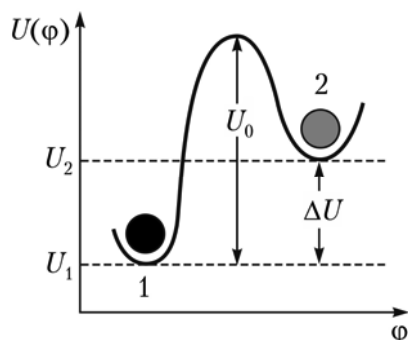
## Гибкость –

свойство полимерной цепной конструкции, определяющее способность макромолекулы принимать различные *конформации*. Фундаментальная характеристика, определяющая проявление практически всех физических, физико-химических и химических свойств *полимеров* и *полимерных материалов*.

Механизм гибкости макромолекул определяется природой химических связей основной цепи. Разделим условно химические связи на «гибкие», вокруг оси которых *внутреннее вращение* разрешено, (например, углерод-углеродные и углерод-кислородные связи) и «жесткие», практически исключающие возможность поворотной изомерии, (например, углерод-азотная связь в амидной группе, кратные углерод-углеродные связи, а также углерод-углеродные связи в циклических структурах и бензольном кольце).

Введем *параметр гибкости Флори*  $f_0$ , представляющий собой долю гибких связей в макромолекуле. С этих позиций полимеры классифицируют как гибкоцепные ( $f_0 > 0,63$ ) и жесткоцепные ( $f_0 < 0,63$ ).

**Гибкоцепные полимеры.** Механизм гибкости этого класса высокомолекулярных соединений связан с возможностью ограниченного (заторможенного) внутреннего вращения каждой последующей одинарной связи основной цепи относительно предшествующей в результате теплового движения, при изменении внешних условий или под действием внешних полей (механического, электрического, магнитного и т.д.).



Вращение звена вокруг оси одинарной связи или, в общем случае, изменение конформации предполагает переход единичной связи или участка цепи из состояния 1 с потенциальной энергией  $U_1$  в состояние 2 с потенциальной энергией  $U_2$  (рис. 1).

Рис. 1. Потенциальная энергия  $U$  двух конформеров в макромолекуле в зависимости от угла поворота  $\phi$  вокруг С–С связи

Этот переход требует преодоления энергетического барьера  $U_0$ , высота которого определяет скорость конформационного перехода и является характеристикой *кинетической гибкости* макромолекулы при данных условиях (температура и другие внешние воздействия). Разность потенциальных энергий конечного и начального состояний  $\Delta U = U_2 - U_1$  является мерой *термодинамической гибкости* цепи и описывает способность цепи к конформационным переходам и возможность этих переходов. Определяющее влияние на термодинамическую гибкость полимера оказывает его химическая структура, а, именно, отмеченная выше природа химических связей и атомов основной цепи, а

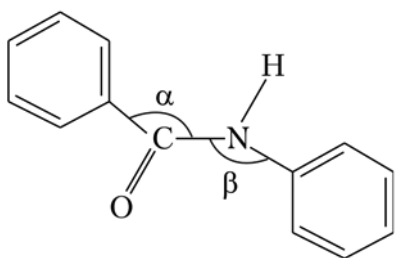
также природа боковых заместителей – с увеличением объема и полярности боковых групп гибкость уменьшается.

Для полимера данной химической структуры гибкость определяется степенью полимеризации (молекулярной массой) и длиной макромолекул, возрастая по мере увеличения этих взаимосвязанных параметров.

Гибкоцепные полимеры характеризуются широким набором возможных конформаций от свернутых до выпрямленных. Возможность перехода из одной конформации в другую определяет специфические свойства таких полимеров, в первую очередь, высокоэластичность, способность к ориентации и образованию надмолекулярных кристаллических структур.

Количественно мерой гибкости полимерной цепи служит величина *статистического сегмента* или *сегмента Куна* – чем больше гибкость, тем меньше длина сегмента, и наоборот.

**Жесткоцепные полимеры.** Для этих соединений, цепи которых содержат циклические или ароматические структуры, амидные группы, кратные связи и т.п., препятствующие внутреннему вращению, механизм изгиба обусловлен упругой деформацией валентных углов и связей (деформационный механизм) (1) и/или неравенством валентных углов некоторых химических связей (2).



Например, в поли-*пара*-бензамиде гибкость макромолекулы определяется неравенством углов  $\alpha$  и  $\beta$ , разность между которыми составляет 6 – 12°. Подобные конструкции описывают как «цепь с постоянной кривизной». Количественной мерой гибкости таких цепей является *персистентная длина*  $l_p$ .

## Гистерезис механический –

см. *Вязкоупругость*.

## Гомоцепные полимеры –

см. *Полимеры гомоцепные*.

## Гребнеобразные полимеры –

см. *Полимеры гребнеобразные*.

## Деструкция полимеров –

процесс разрушения макромолекул в результате разрывов химических связей основной цепи, вызванных различными физическими и химическими воздействиями.

В процессе переработки и эксплуатации полимеры и материалы на их основе подвергаются комбинированному воздействию различных факторов – тепла, света, кислорода воздуха, радиации, механических напряжений, агрессивных сред, микроорганизмов и т.п. При этом протекают разнообразные физические и химические процессы, вызывающие разрыв химических связей в основной цепи макромолекул. В результате уменьшается молекулярная масса полимера, изменяется его строение, что определяет потерю ценных потребительских свойств. В конечном итоге материал становится непригодным для практического использования.

Однако в ряде случаев реакции деструкции играют и положительную роль. Эти процессы используют для получения низкомолекулярных веществ из природных полимеров, например, получение аминокислот из белков, глюкозы из крахмала, для контролируемого снижения молекулярной массы полимеров с целью облегчения их переработки, а также для синтеза привитых и блок-сополимеров.

Таким образом, знание механизма и основных закономерностей деструкции необходимо для того, чтобы целенаправленно использовать эти процессы для практических нужд и свести их к минимуму для повышения стабильности материала в условиях переработки и эксплуатации.

В зависимости от природы воздействия различают *физическую* и *химическую* деструкцию.

Физическая деструкция протекает под действием физических факторов – тепла (термическая деструкция), света (фотохимическая деструкция), ионизирующего излучения (радиационная деструкция), а также в результате разрушения макромолекул при дроблении, истирании, ориентационной вытяжке, прокатке полимера (механическая деструкция).

Химическая деструкция происходит под действием химических агентов (окисление, гидролиз, ацидолиз, аминолиз и т.д.), а также под действием ферментов.

Поскольку в упомянутых выше процессах переработки и эксплуатации полимер одновременно подвержен как физическим, так и химическим воздействиям, строгая идентификация решающего фактора, вызывающего деструкцию, практически невозможна. Поэтому целесообразнее классифицировать процессы деструкции на основе существенных различиях их механизмов.

Выделяют два типа деструкции полимеров – *деструкция по закону случая* и *цепная деструкция*.

**Деструкция по закону случая** идет за счет независимых друг от друга разрывов связей в основной цепи (главным образом в гетероцепных полимерах: полиамидах, полиэфирах, полисахаридах и др.) с образованием макромолекул все меньшей и меньшей длины, олигомеров и, в конечном счете, низкомолекулярных соединений вплоть до мономеров. Как правило, этот тип деструкции протекает под действием химических реагентов (кислот, щелочей, воды и пр.) за счет разрыва связей «углерод–гетероатом». Примерами таких процессов служат гидролиз полисахаридов, белков и полиамидов, алкоголиз сложных полиэфиров и т. д.

**Цепная деструкция** – это процесс распада макромолекулы, в котором каждый активный центр, как правило, радикального типа, образовавшийся в результате реакции инициирования деструкции, вызывает развитие цепи, т.е. последовательное отщепление молекул мономера от образовавшихся макрорадикалов. Для цепной деструкции также характерны стадии передачи и обрыва цепи.

Наиболее распространенным типом реакций цепной деструкции является **термоокислительная деструкция**, инициирование которой происходит за счет образования полимерных гидроперекисей под действием повышенной температуры и кислорода воздуха. Последующий распад гидроперекисей сопровождается образованием свободных радикалов, вызывающих развитие деструктивных процессов.

Очевидно, что для повышения стабильности полимера необходимо подавлять образование радикальных частиц либо переводить их в неактивную форму. С этой целью в материал вводят специальные стабилизаторы (антиоксиданты), которые представляют собой органические соединения с подвижными атомами водорода такие как вторичные ароматические амины и замещенные фенолы.

Частным случаем цепной деструкции является **деполимеризация**, при которой последовательное отщепление мономерных звеньев приводит практически к полной регенерации мономера. Деполимеризация наблюдается для полимеров, содержащих четвертичный атом углерода и имеющих невысокую теплоту полимеризации (не более 50 – 60 кДж/моль). Типичными примерами таких полимеров являются полиметилметакрилат и поли- $\alpha$ -метилстирол.

## Долговечность –

время от момента приложения нагрузки до момента разрушения материала (см. *Прочность полимеров*).

Пусть при данной температуре  $T$  к телу приложено напряжение  $\sigma$ , намного меньшее, чем прочность материала. Очевидно, что в этих условиях мгновенного разрушения не происходит, но, однако, тело может разрушиться через определенный промежуток времени. Прогнозирование времени эксплуатации материалов и конструкций на их основе в заданных температурно-силовых условиях, т.е. их долговечности является одной из насущных задач материаловедения.

Природа долговечности заключается в следующем. Единичная физическая или химическая связь находится под действием двух полей – механического  $\gamma\sigma$  и теплового  $kT$ . Разрушения связи не происходит, если сумма механической и тепловой энергии меньше энергии диссоциации связи  $E_d$ , т.е.  $\gamma\sigma + kT < E_d$ . Однако распределение тепловой энергии в физическом теле неоднородно, а носит флуктуационный характер. Это, в свою очередь, означает, что тепловая энергия может концентрироваться в локальном микрообъеме тела. В результате в данном микрообъеме указанная сумма механической и тепловой энергии может превысить энергию диссоциации связи и вызвать ее разрыв и образовании дефекта. С течением времени подобные дефекты накапливаются в материале, что, в конце концов, приводит к макроскопическому разрушению материала.

Очевидно, что чем выше напряжение, тем выше вероятность разрыва связей при данной температуре и наоборот. С этой точки зрения, долговечность материала  $\tau$  записывают как

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U - \gamma\sigma}{RT}},$$

где  $U$  – энергия активации разрыва данной связи при  $\sigma \rightarrow 0$ .

## Дубление –

обработка кожи дубильными веществами для придания ей эластичности, прочности, влаго- и износостойкости.

В результате дубления между молекулами основного белка кожи (коллагена) образуются ковалентные или координационные связи с участием молекул дубильного вещества. Для дубления используют как органические, так и неорганические соединения.

К органическим дубителям относятся альдегиды, жиры морских животных и рыб, а также танины растительного происхождения. Неорганические дубильные вещества включают соединения хрома, алюминия, железа, циркония и титана. Их дубящее действие определяется способностью ионов металла образовывать стабильные межмакромолекулярные комплексы с функциональными группами коллагена.

## Жидкокристаллические полимеры –

класс современных материалов, сочетающих свойства жидких кристаллов и полимеров.

**Жидкокристаллическое состояние** – особое фазовое состояние вещества. Жидкие кристаллы сочетают текучесть жидкости с анизотропией оптических, электрических, магнитных и других свойств при отсутствии трехмерного дальнего порядка в расположении атомов и молекул. В связи с этим жидкокристаллическое состояние называют мезоморфным состоянием или мезофазой.

Различают **термотропные** и **лиотропные жидкие кристаллы**.

Молекулы низкомолекулярных термотропных жидких кристаллов обладают стержне- или дискообразной формой. Примерами таких соединений служат производные ароматических соединений, в которых чередуются расположенные в *пара*-положении линейные структуры и бензольные кольца. Для этих веществ жидкокристаллическое состояние реализуется в температурном интервале между температурой плавления твердых кристаллов и температурой просветления, выше которой мутные жидкокристаллические образцы переходят в прозрачную изотропную жидкость вследствие плавления мезофазы.

Лiotропные жидкие кристаллы образуются при растворении некоторых веществ (мыла, полипептиды, липиды, белки и др.) в определенных растворителях.

Особое место среди жидкокристаллических веществ занимают полимеры. Использование лиотропного жидкокристаллического состояния на стадии переработки жесткоцепных полимеров является перспективным методом их ориентации с целью получения высокомодульных и высокопрочных полимерных материалов. Термотропные жидкокристаллические полимеры содержат мезогенные группы как в основной цепи (например, ароматические полиамиды), так и в качестве боковых групп (*гребнеобразные полимеры*).

Функционирование гребнеобразных жидкокристаллических полимеров основано на том, что в этих полимерах ансамбль боковых мезогенных групп способен образовывать жидкокристаллическую мезофазу. В отличие от низкомолекулярных жидкокристаллических веществ мезогенные группы в макромолекуле гребнеобразного полимера связаны между собой гибкой основной цепью, что облегчает их самоорганизацию с образованием жидкокристаллического состояния.

---

Химическую структуру гребнеобразного жидкокристаллического полимера можно усложнить, вводя в качестве боковых заместителей хиральные, фотохромные, электроактивные и другие функциональные группы. Это достигается путем *сополимеризации* соответствующих мономеров и приводит к формированию уникального комплекса свойств, сочетающего оптическую активность, фото- и электро- и магниточувствительность, способность к образованию комплексов и т.д. В качестве примера приведем светууправляемые фотоактивные жидкокристаллические полимеры с фоторегулируемой надмолекулярной структурой. Падающий свет инициирует химические реакции в фотоактивных группах, которые выполняют роль «молекулярных переключателей», запускающих цикл структурно-химических превращений, таких как *цис-транс* изомеризация, циклизация, димеризация и сшивание. Такие фотоактивные материалы используют для обратимой или необратимой черно-белой и цветной записи, хранения информации, для создания систем с оптической памятью, дисплейной технологии, оптоэлектроники, голографии, систем телекоммуникаций и т.д.

---

## Закон Вант-Гоффа –

для идеального раствора – взаимосвязь осмотического давления  $\pi$  и концентрации  $C$  при данной температуре  $T$ :

$$\pi = RTC,$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная.

## Закон Гука –

для идеально упругих тел – взаимосвязь напряжения  $\sigma$  и деформации  $\varepsilon$ :

$$\sigma = E\varepsilon,$$

$\sigma = F / S_{\text{п.с}}$ , где  $F$  – приложенная сила,  $S_{\text{п.с}}$  – площадь поперечного сечения образца;

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0}, \quad \text{где } l \text{ – линейный размер деформированного тела; } l_0 \text{ – исходный}$$

линейный размер (режим одноосного растяжения);

$E$  – модуль упругости или модуль Юнга, описывающий упругое сопротивление тела внешнему механическому воздействию.

## Закон Ньютона –

для идеальных жидкостей – взаимосвязь напряжения  $\sigma$  и скорости деформации

(течения)  $\frac{d\varepsilon}{dt}$ , вызванной данным напряжением:

$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt},$$

где  $\eta$  – вязкость, описывающая сопротивление жидкости вязкому течению.

## Закон Пуазейля –

$$Q = \frac{\pi r^4 \Delta p t}{8 \eta l},$$

где  $Q$  – объем жидкости с вязкостью  $\eta$ , протекшей через цилиндрический капилляр длиной  $l$  и радиусом  $r$  при разности давления  $\Delta p = p_2 - p_1$  на концах капилляра в течение времени  $t$ .



Если капилляр вискозиметра расположен вертикально, разность давлений создается гидростатическим столбом жидкости  $\Delta p = \rho g l$ , где  $\rho$  – плотность жидкости,  $g$  – ускорение свободного падения. С учетом этого,

$$Q = \frac{\pi r^4 g l}{8 \eta l} \rho t = \frac{\pi r^4 g}{8 \eta} \rho t.$$

Следовательно, измеряемая вязкость жидкости равна

$$\eta = \frac{\pi r^4 g}{8 Q} \rho t = K \rho t,$$

где  $K = \frac{\pi r^4 g}{8 Q}$  – постоянная вискозиметра.

## Закон Рауля –

$$x_i = \frac{p_i}{p_i^0},$$

где  $x_i$  – мольная доля  $i$ -го компонента в растворе,  $p_i$  – давление пара  $i$ -го компонента над раствором,  $p_i^0$  – давление насыщенного пара над чистым  $i$ -м компонентом.

В случае *растворов полимеров* летучим компонентом является только растворитель, и закон Рауля записывают как  $x_1 = \frac{p_1}{p_1^0}$ , где индекс «1» относится к растворителю.

Как и закон Вант-Гоффа, закон Рауля является характеристическим для *идеального раствора*. Подчинение реального полимерного раствора закону Рауля является критерием  $\Theta$ -состояния системы.

То или иное отклонение от закона Рауля позволяет судить о термодинамическом качестве растворителя. Для «хорошего» растворителя наблюдается отрицательное

отклонение  $\left( \frac{p_1}{p_1^0} < x_1 \right)$ , а для «плохого» – положительное  $\left( \frac{p_1}{p_1^0} > x_1 \right)$ .

## – И –

### Идеальный раствор –

см. *Раствор идеальный*.

### Изоионная точка –

значение рН водного раствора *полиамфолита*, которое определяется только диссоциацией собственных ионогенных групп.

### Изоионное разбавление –

разбавление раствора полиэлектролита раствором низкомолекулярной соли при поддержании для каждой концентрации полиэлектролита постоянной ионной силы раствора (см. *Полиэлектролиты*).

В режиме изоионного разбавления концентрация компенсирующих противоионов в растворе и в молекулярных клубках не меняется, размеры клубков остаются постоянными, а полиэлектролит ведет себя как незаряженный полимер – приведенная вязкость линейно снижается по мере уменьшения концентрации полимера. В этом случае возможно использование вискозиметрии для определения молекулярно-массовых характеристик полиэлектролита.

---

В режиме изоионного разбавления для поддержания постоянной ионной силы раствора необходимо компенсировать ее уменьшение при разбавлении введением в раствор определенного количества низкомолекулярного электролита.

Суммарная эффективная ионная сила раствора  $I$  определяется суммой ионных сил низкомолекулярного электролита  $I_S$  и полиэлектролита  $I_{ПЭ}$ :  $I = I_S + I_{ПЭ}$ . Если каждое мономерное звено полиэлектролита несет одну ионогенную группу и при диссоциации приобретает единичный заряд, то, можно записать

$$I_{ПЭ} = v_m \alpha \Phi,$$

где  $v_m$  – мольная концентрация полиэлектролитных звеньев (в осново-моль/л),  $\alpha$  – степень диссоциации и  $\Phi$  – доля несвязанных собственных противоионов полиэлектролита.

На практике выполняют разбавления водного раствора полиэлектролита растворами соли разных концентраций до тех пор, пока не получают прямолинейную зависимость приведенной вязкости раствора от концентрации полимера.

---

### Изоэлектрическая точка –

значение рН раствора, при котором средний суммарный заряд молекулы *полиамфолита* равен нулю.

## Иониты (ионообменные смолы) –

твердые нерастворимые вещества на основе сетчатых (ковалентно сшитых) полиэлектролитов, способные обменивать свои ионы на ионы из окружающего раствора.

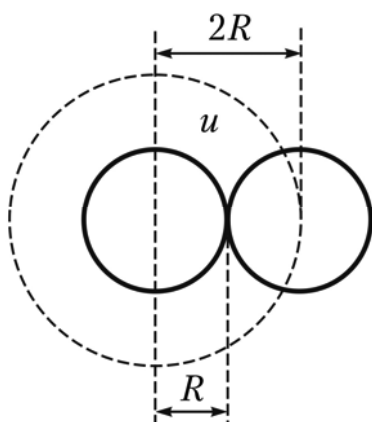
В воде ионогенные группы сшитого полиэлектролита диссоциируют с образованием положительно или отрицательно заряженного макромолекулярного каркаса и подвижных малых противоионов, которые могут обмениваться на эквивалентное количество других подвижных ионов того же знака из раствора. В зависимости от знака обменивающихся ионов различают катиониты и аниониты.

**Катиониты** – иониты, содержащие кислотные группы ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{PO}(\text{OH})_2$  и др.) и способные к обмену катионами. **Аниониты** содержат основные группы ( $-\text{N}^+\text{R}_3\text{Cl}$ ,  $-\text{NH}_2$  и др.) и способны к обмену анионами. Существуют также амфотерные иониты, в которых может осуществляться одновременно и катионный, и анионный обмен.

Иониты широко применяют для деминерализации и опреснения воды, разделения и выделения ионов редких металлов, очистки неионогенных веществ от ионных примесей и т.д.

## Исключенный объем –

объем, из которого данная полимерная молекула эффективно исключает все другие макромолекулы.



Исключенный объем является мерой энергетических взаимодействий частиц в растворе и в общем случае не совпадает с геометрическим объемом частиц. Например, для *сплошных шарообразных частиц*, не способных проникать друг в друга, центры масс частиц не могут сблизиться до расстояний, меньших удвоенного радиуса частиц  $2R$ . Поэтому исключенный объем сплошной шарообразной частицы радиуса  $R$  равен не ее физическому объему  $V = \frac{4}{3}\pi R^3$ ,

а величине:  $u = \frac{4}{3}\pi(2R)^3 = 8V$ .

Для *макромолекулярных клубков*, представляющих собой рыхлые образования, соотношение между физическим и исключенным объемами определяется гибкостью макромолекул (1) и свободными энергиями взаимодействия «полимер–полимер» и «полимер–растворитель» (2).

Величина исключенного объема макромолекулы связана со вторым вириальным коэффициентом:  $A_2 = \frac{N_A u}{2M_2^2}$ , где  $N_A$  – число Авогадро;  $M_2$  – молекулярная масса полимера.

Очевидно, что в хорошем растворителе, когда  $A_2 > 0$ ,  $u > 0$ . В этом случае контакты «полимер–растворитель» более энергетически выгодны, чем контакты «полимер–полимер». При случайном сближении сегменты одной макромолекулы будут препятствовать проникновению сегментов другой макромолекулы в занимаемую ими область, и объем, занятый одной макромолекулой, будет недоступен для другой макромолекулы. В плохом растворителе ( $A_2 < 0$ ) контакты «полимер–полимер» более предпочтительны, чем контакты «полимер–растворитель». При сближении двух или нескольких макромолекул наблюдается межмолекулярная ассоциация. Это равносильно тому, что макромолекулы стремятся занять один и тот же объем, т.е.  $u < 0$ . В  $\Theta$ -условиях второй вириальный коэффициент  $A_2 = 0$ , и  $u = 0$ . Это означает, что свободная энергия взаимодействия «полимер–растворитель» компенсирует свободные энергии взаимодействий однородных частиц раствора («полимер–полимер» и «растворитель–растворитель»), и объемные эффекты не играют существенной роли. В этом случае макромолекулу рассматривают как бестелесную цепь с *невозмущенными размерами*.

## **Искусственные полимеры —**

см. *Полимеры искусственные*.

## Катионная полимеризация –

см. *Полимеризация катионная*.

## Каучуки –

класс полимерных материалов на основе редкосшитых аморфных полимеров с интервалом эксплуатационных температур от *температуры стеклования* до температуры термического разложения.

Основным эксплуатационным требованием к каучукам (резинам или эластомерам) является способность к обратимым, высокоэластическим деформациям при полном отсутствии необратимых деформаций течения. Это достигается за счет вулканизации материала, т.е. редкой сшивки макромолекул, что полностью исключает перемещение макромолекулярных клубков друг относительно друга. В результате вязкотекучее состояние для вулканизированных каучуков не наблюдается, и температурный интервал высокоэластичности расширяется вплоть до температуры термического разложения материала.

Очевидно, что нижний предел температурного интервала эксплуатации каучуков определяется их температурой стеклования, понижение которой является основной проблемой при производстве данного класса материалов. Для решения этой задачи используют гибкоцепные полимеры такие как полидиены (1,4-*цис*-полибутадиен, 1,4-*цис*-полиизопрен, 1,4-*цис*-хлоропрен), полиолефины (полиэтилен, полипропилен), полиакрилаты, полиуретаны, полисилоксаны, полисульфиды, а также их сополимеры. Дальнейшее понижение температуры стеклования для конкретного полимера достигают за счет его *пластификации*. Как результат, минимальная температура эксплуатации каучуков лежит в пределах от  $-50$  до  $-100^{\circ}\text{C}$ .

Комплекс физико-механических свойств каучуков (модуль упругости, прочность, твердость и пр.) определяется, в первую очередь, химической природой полимера и степенью сшивки (вулканизации), а также содержанием наполнителей и пластификаторов. Так введение в каучук активных наполнителей, например, высокодисперсных саж,  $\text{SiO}_2$  и т.д. позволяет на порядок повысить их прочностные характеристики.

Циклическое деформирование каучуков сопровождается проявлением ярко выраженного *гистерезиса*, в результате чего значительная часть механической работы рассеивается в виде тепла. Такое поведение обуславливает уникальные амортизационные свойства данных материалов.

Помимо отмеченных выше конструкционных свойств к каучукам предъявляют ряд других эксплуатационных требований таких как износостойкость, высокие фрикционные, тепло- и звукоизоляционные свойства, масло- и бензостойкость, стойкость к действию химически агрессивных сред и пр.

Область применения каучуков чрезвычайно обширна. Эти материалы используют в технике, быту, медицине, строительстве, спортивной индустрии и сельском хозяйстве. В настоящее время ассортимент изделий на основе каучуков насчитывает десятки тысяч наименований. Однако более половины объема производимых каучуков служит для производства автомобильных шин.

Основной недостаток вулканизированных каучуков связан с тем, что формирование трехмерной химической сетки полностью исключает переработку материала методами экструзии и литья, т.к. указанные методы применимы лишь для полимеров в вязкотекучем жидком состоянии.

Для устранения этого недостатка используют особый класс термопластичных эластомеров – термоэластопластов. Эти материалы представляют собой линейные или разветвленные блок-сополимеры, включающие «жесткие» блоки, например, полистирола, полибутилентерефталата, изотактического полипропилена и т.д., и «эластичные» блоки, например, полибутадиена, полиизопрена, сополимеров этилена и пропилена и т.д.

Вследствие термодинамической несовместимости блоков различной химической природы в термоэластопласте сосуществуют две фазы. Способные к кристаллизации или стеклованию «жесткие» блоки формируют домены, играющие роль узлов сетки аналогично химическим связям в вулканизированном каучуке. Междоменные «эластичные» блоки обеспечивают развитие высокоэластических обратимых деформаций материала. Нагревание выше температуры плавления или стеклования «жестких» блоков сопровождается переходом термоэластопласта в вязкотекучее состояние, что позволяет перерабатывать материал традиционными методами (экструзия, литье, формование и т.д.). При охлаждении изделия ниже указанных температур вновь формируется двухфазная, доменная структура, определяющая комплекс свойств термоэластопласта.

Очевидно, что деформационно-прочностные характеристики таких материалов зависят от содержания «жестких» блоков в блок-сополимере: чем оно выше, тем больше модуль упругости и прочность термоэластопласта и ниже эластичность. Верхняя граница температуры эксплуатации термоэластопласта определяется температурой стеклования и температурой плавления «жестких» блоков, а нижняя – температурой стеклования «эластичных» блоков.

## **Кинетическая единица –**

структурный элемент, участвующий в элементарном акте деформации и обладающий колебательными и поступательными степенями свободы.

## **Кинетическая цепь –**

см. *Цепь кинетическая.*

## **Кинетический сегмент –**

см. *Сегмент кинетический.*

## **Композиты –**

многокомпонентные материалы, состоящие из полимерной, металлической, керамической, углеродной и другой матрицы, армированной волокнистыми (волокна, нитевидные кристаллы), слоистыми (пленки, ткани, пластины, войлок) и дисперсными элементами.

Требуемый комплекс эксплуатационных свойств достигается путем подбора состава и характеристик матрицы и армирующего компонента, их соотношения, а также размера, конфигурации, геометрии и ориентации армирующих элементов.

Использование в одном материале нескольких матриц (полиматричные композиты) и (или) армирующих элементов (гибридные композиты) значительно расширяет возможность регулирования параметров конечного композиционного материала.

«Эра композитов» началась с середины XX века, когда были получены стеклянные волокна с диаметром  $2.5 \div 5$  мкм, обладающие небывалой прочностью. Эффект увеличения прочности волокна при уменьшении его диаметра связывают с тем, что при такой малой толщине эти волокна практически лишены дефектов. Позже такие же результаты были достигнуты для нитевидных кристаллов на основе  $Al_2O_3$ , BeO, SiC, AlN, графита и т.д. Естественно, сразу же возникла проблема приготовления монолитного изделия с использованием подобных сверхвысокопрочных элементов. Для решения этой задачи волокна заливали в полимерную матрицу на основе фенолформальдегидных и эпоксидных смол.

Этот принцип приготовления композиционного материала используется и в настоящее время. Матрица обеспечивает монолитность композиционного материала, передачу и распределение механического напряжения в армирующем элементе, а также определяет теплопроводность, термо-, огне- и атмосферостойкость, стойкость к агрессивным средам и т.п. При этом нельзя исключать из рассмотрения и роль матрицы в формировании комплекса конструктивных свойств композита. Например, при использовании в качестве армирующих элементов однонаправленных волокон матрица отвечает за механический отклик композиционного материала при деформациях изгиба и сжатия, а высокопрочные волокна обеспечивают сопротивление механическому воздействию при растяжении.

Таким образом, в композите реализуется своеобразное «разделение труда». Каждый элемент конструкции при определенных условиях эксплуатации выполняет конкретную функцию, в результате чего композиционный материал обладает комплексом свойств, недостижимым для индивидуальных компонентов. Остановимся более подробно на композиционных материалах, в которых матрицей служит полимер. Подобные композиты получили название армированных пластиков.

В качестве матрицы для армированного пластика используют практически весь ассортимент пластических масс: эпоксидные, фенолформальдегидные и полиэфирные смолы, кремнийорганические полимеры, (мет)акрилаты, полиамиды, полиимиды, фторопласты и т.п. В зависимости от химической природы армирующего элемента различают стеклопластики (наполнитель – стекловолокно), боропластики (наполнитель – борное волокно), асбопластики (наполнитель – асбестовое волокно), углепластики (наполнитель – углеродное волокно) и др. Армированные пластики, в которых армирующим элементом является волокно, называют волокнитами, ткань – текстолитами, бумага – гетинаксами. По характеру ориентации волокон различают однонаправлено, перекрестно и пространственно армированные пластики.

Армированные пластики характеризуются ярко выраженной анизотропией свойств, обусловленной заметными различиями в физико-механических характеристиках матрицы и армирующего элемента, а также характером распределения и геометрией последнего. Наиболее отчетливо анизотропия свойств проявляется в случае композитов, усиленных однонаправленными волокнами. Наблюдаемую анизотропию регулируют, меняя содержание волокон и их взаимное расположение в конечном изделии. Широкие возможности для такого регулирования предоставляет использование гибридных материалов, сочетающих армирующие компоненты различной природы, например, стеклянные, борные и полимерные волокна, а также нитевидные монокристаллы.

В последние десятилетия все большее значение приобретают полимер-полимерные композиты, где и матрица, и усиливающий элемент имеют полимерную природу. Это позволяет, в первую очередь, значительно снизить вес конструкции без потери прочности, что чрезвычайно актуально для авиакосмической техники. Наиболее ярким примером воплощения этого подхода служат углерод-углеродные композиты, для которых в качестве матрицы используют углеродный пластик, а в качестве усиливающего компонента – углеродные волокна. Плотность таких композиционных материалов не превышает  $1,6 \text{ г/см}^3$ , а по прочности и термостойкости они способны конкурировать с лучшими сортами стали. Отметим, что углеродные композиты нашли свое применение также и в медицине в качестве материала для протезирования, т.к. они обладают высокой совместимостью с кровью и тканью и не отторгаются организмом.

В настоящее время в качестве армирующих наполнителей все чаще используют наночастицы. Подобный класс материалов обозначают как «нанокompозиты».

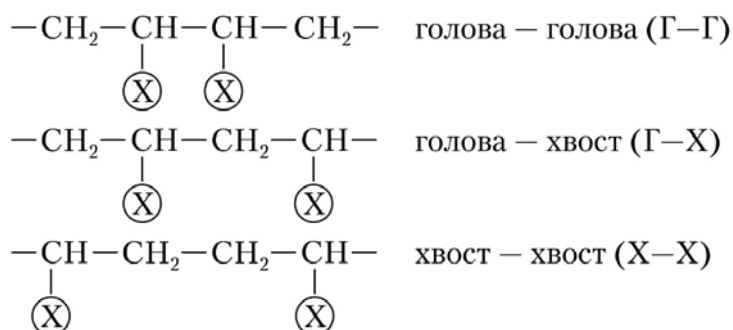
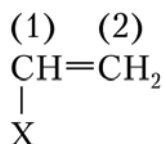
## Конфигурация макромолекул –

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

Различают три типа конфигурационной изомерии: локальную изомерию, *цис-транс*-изомерию и стереоизомерию.

**Локальная изомерия** характерна для полимеров с асимметричным повторяющимся звеном (виниловые и винилиденовые полимеры, (мет)акрилаты и т.п.).

Так, у молекулы винилового мономера заместители при атомах C(1) (голова) и C(2) (хвост) различаются. Следовательно, в диаде, т.е. в двух последовательно расположенных мономерных звеньях, возможны три типа присоединения:

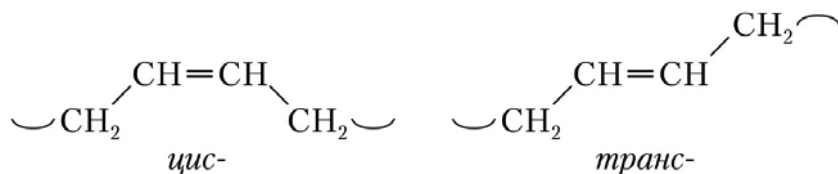


Присоединение по типу «голова — голова» менее вероятно, чем присоединение «голова — хвост», прежде всего из-за возникающих стерических затруднений.

Возможно присоединение мономеров по типу «хвост — хвост», однако этот тип изомерии можно выделить лишь для диад повторяющихся звеньев, а в макромолекуле разница между присоединением «хвост — хвост» и «голова — голова» нивелируется.



**Цис-транс-изомерия** характерна для полимеров, содержащих в основной цепи двойные связи (полидиены, полиацетилены), и заключается в характере расположения заместителей цепи по одну (*цис*-изомер) или по разные стороны (*транс*-изомер) плоскости двойной связи:



**Стереои́зомерия** ярко выражена для синтетических полимеров, имеющих в основной цепи асимметрические атомы углерода, а также для широкого круга природных полимеров, таких как белки, полисахариды и нуклеиновые кислоты.

При этом возможны два варианта:

1. макромолекулы содержат в основной цепи истинно асимметрический атом углерода и проявляют оптическую активность (полипропиленоксид, природные полимеры);
2. макромолекулы с псевдоасимметрическим атомом углерода, не проявляющие оптической активности.

В классе синтетических полимеров стереои́зомерия в первую очередь характерна для карбоцепных виниловых, винилиденовых, и (мет)акриловых полимеров, строение которых схематически показано ниже:

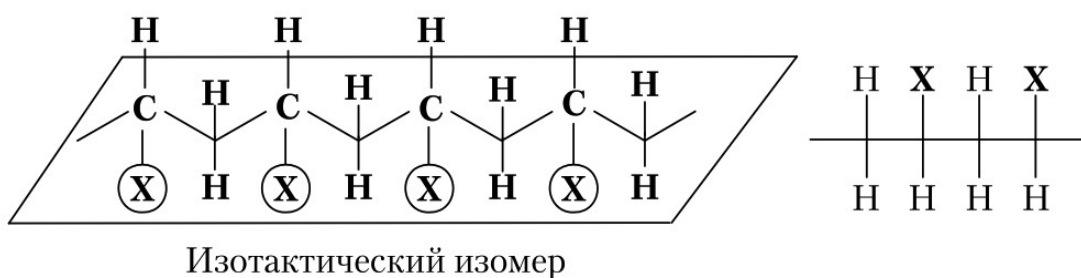


В этом случае наблюдаемая изомерия обусловлена различием в конфигурации тетраэдрического атома углерода, содержащего отличный от водорода заместитель X или заместители X и Z.

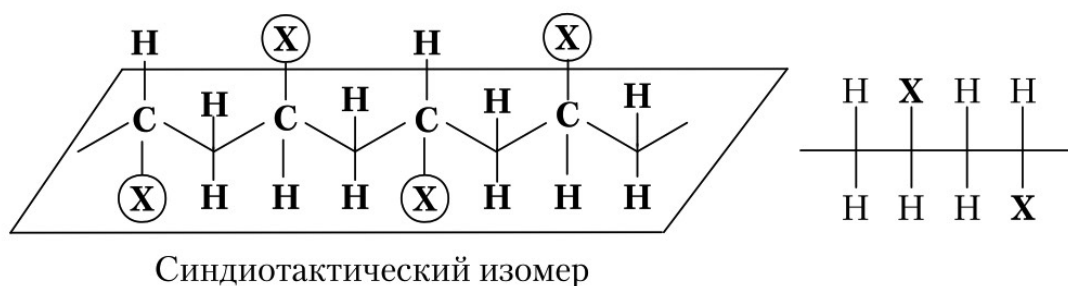
Строго говоря, указанные атомы углерода являются асимметрическими, поскольку связаны с четырьмя различными группами (X, H или X, Z) и двумя отрезками цепи, различающимися длиной и концевыми группами. Однако по закону больших чисел разница между двумя отрезками цепи нивелируется, и эти полимеры не проявляют оптических свойств. В связи с этим указанные атомы углерода называют псевдоасимметрическими. Регулярность и характер расположения подобных центров стереои́зомерии описывают понятием «тактичность». Рассмотрим этот тип изомерии более подробно на примере винилового полимера.

Будучи максимально распрямленной без нарушения валентных углов, скелетная цепь подобного карбоцепного (винилового) полимера принимает форму плоского зигзага.

Применим предложенный в 1891 г. немецким химиком-органиком Э. Фишером упрощенный способ определения и изображения стереои́зомеров. Спроецируем распрямленную полимерную цепь на плоскость, перпендикулярную плоскости листа. В результате получим три варианта проекций, для первого из которых все отличные от водорода заместители X расположены по одну сторону от перпендикулярной листу плоскости. Такой стереои́зомер называют изотактическим.



Очевиден второй вариант расположения заместителей X, а именно строгое чередование заместителей X по разные стороны плоскости. Этот стереоизомер называют синдиотактическим.



Третий вариант связан с хаотичным расположением заместителя X относительно плоскости. В этом случае стереорегулярность отсутствует, и подобный конфигурационный изомер носит название атактический.

Формирование заданной конфигурации в процессе синтеза полимера, а также исследование конфигурационного состава макромолекул являются одной из наиболее важных задач синтетической и физической химии полимеров.

---

Конфигурационная изомерия макромолекул оказывает заметное влияние на структуру конечного материала и его физико-механические свойства. Стереорегулярные полимеры легко кристаллизуются, в то время как атактические полимеры могут существовать лишь в аморфном фазовом состоянии. Так, например, изотактический поливинилхлорид – кристаллический полимер с температурой плавления 240°C, атактический поливинилхлорид – аморфный полимер с температурой стеклования 90°C. Температура стеклования изотактического полиметилметакрилата составляет 40°C, а синдиотактического – 160°C. Натуральный каучук (1,4-*цис*-полиизопрен) является мягким и податливым материалом с температурой стеклования - 73°C, гуттаперча (1,4-*транс*-полиизопрен) – кристаллический полимер с температурой плавления 43°C.

---

## Конформация макромолекул –

относительное пространственное расположение в макромолекуле атомов или атомных групп, которое *может быть изменено* без разрыва химических связей основной цепи в результате теплового движения и (или) внешних воздействий.

В пределах заданной *конфигурации* в макромолекуле имеется большое количество внутренних степеней свободы, связанных с вращением вокруг осей одинарных связей основной цепи. Как следствие, макромолекула способна принимать различные формы – конформации.

Конформационная изомерия макромолекул определяется *внутренним вращением* вокруг одинарных химических связей полимерной цепной конструкции. Для полимеров базовыми конформациями являются «стержень», «макромолекулярный клубок», «спираль» и «глобула».

У полимеров, основная цепь которых содержит одинарные связи, допускающие внутреннее вращение (в первую очередь, углерод-углеродные и углерод-кислородные), наиболее часто встречается конформация макромолекулярного клубка. Для них также достаточно легко реализуются обратимые конформационные переходы типа «стержень – клубок – глобула» при приложении внешних полей или изменении природы среды (растворителя).

Устойчивые спиральные и глобулярные конформации стабилизированы, как правило, внутримолекулярными специфическими взаимодействиями, например водородными связями. Эта ситуация наблюдается в основном для биополимеров. Среди синтетических полимеров, имеющих тенденцию к образованию подобных структур, отметим изотактические полипропилен и поливинилхлорид (конформация спирали) и политетрафторэтилен (конформация глобулы).

Тенденция к стержнеобразной конформации характерна для полимеров, основная цепь которых включает циклические или ароматические структуры, амидные группы, кратные связи и тому подобные фрагменты, ограничивающие или полностью исключающие внутреннее вращение. Примерами таких соединений служат целлюлоза и ее производные, поли-*пара*-фенилен и ароматические полиамиды.

## **Кооперативные взаимодействия –**

специфические взаимодействия комплиментарных макромолекул за счет образования достаточно протяженной последовательности физических связей между ними. Такая система физических связей устойчива даже в тех случаях, когда энергия диссоциации отдельной связи чрезвычайно мала. Это обусловлено тем, что при разрыве единичной связи «проигрыш» в свободной энергии не компенсируется возрастанием энтропии.

Результаты исследований кооперативных взаимодействий между комплиментарными макромолекулами привели к получению принципиально нового класса полимерных материалов – полимер-полимерных комплексов (поликомплексов), свойства которых коренным образом отличаются от свойств исходных полимеров. Например, при смешении растворов двух полимеров образуется нерастворимый поликомплекс, выпадающий в осадок. Отметим, что в живой природе примером кооперативного поликомплекса служит двойная спираль ДНК.

Устойчивые поликомплексы возникают только в том случае, если степени полимеризации (количество мономерных звеньев, а, значит, и взаимодействующих групп) в макромолекулах реагентов превышают определенные критические значения. Эти критические значения зависят от природы взаимодействующих полимеров и, в общем случае, лежат в пределах от нескольких мономерных звеньев до нескольких сотен.

Поликомплексы образуются и разрушаются в узких интервалах изменения внешних условий: температуры, качества растворителя, pH, ионной силы раствора и т.д., что свидетельствует об их кооперативной природе. Очевидно, что образование поликомплекса возможно лишь при одновременном (кооперативном) взаимодействии функциональных групп комплиментарных макромолекул в количестве, превышающем критическое. И наоборот, разрушение поликомплекса требует одновременной

(кооперативной) диссоциации системы связей между образующими его макромолекулами.

Поликомплексы получают либо смешением растворов полимеров, либо матричным синтезом.

Известны поликомплексы между макромолекулами изо- и синдиотактического полиметилметакрилата (стереокомплексы), стабилизированные силами Ван-дер-Ваальса, поликомплексы, стабилизированные межмолекулярными водородными связями и гидрофобными взаимодействиями, а также полиэлектролитные комплексы между противоположно заряженными макромолекулами. Получены также поликомплексы между комплиментарными сетчатыми и линейными макромолекулами.

Реакции образования поликомплексов высоко избирательны по отношению к молекулярной массе и химическому строению макромолекулярных реагентов. Если два компонента системы представляют собой полидисперсные полимеры, т.е. полимеры, состоящие из фракций с различной степенью полимеризации, то комплексообразование предпочтительно между макромолекулами с наибольшей степенью полимеризации. В многокомпонентных полимерных системах, содержащих комплиментарные макромолекулы различной химической природы в поликомплексы избирательно включаются макромолекулы с наибольшей свободной энергией взаимодействия звеньев.

В настоящее время поликомплексы эффективно используют в качестве структурообразователей дисперсных систем, например, грунтов и почв для предотвращения водной и ветровой эрозии, а также полимерных биосовместимых материалов в медицине. Они находят применение при создании диагностических систем в биологии и биотехнологии, для очистки сточных вод и т.п.

## Координационно-ионная полимеризация –

см. *Стереоспецифическая полимеризация.*

## Коэффициент набухания макромолекулы –

отношение размера макромолекулярного клубка в данном растворителе к размеру в  $\Theta$ -

растворителе 
$$\alpha = \frac{\sqrt{h^2}}{\sqrt{h_{\Theta}^2}}.$$

В разбавленных растворах размеры изолированных макромолекулярных клубков не постоянны, а зависят от термодинамического качества растворителя.

В случае хорошего растворителя контакты «полимер–растворитель» более энергетически выгодны, чем контакты «полимер–полимер». В результате, наблюдается разворачивание («набухание») макромолекулярного клубка и увеличение среднеквадратичного расстояния между концами цепи. В плохом растворителе предпочтительны контакты «полимер–полимер». Для минимизации контактов «полимер–растворитель» макромолекулярные клубки сворачиваются и среднеквадратичное расстояние между концами цепи уменьшается. При  $\Theta$ -температуре или, в общем случае, в  $\Theta$ -условиях макромолекулярный клубок принимает невозмущенные размеры  $\sqrt{h_{\Theta}^2}$ .

Коэффициент набухания  $\alpha$  служит количественной мерой степени набухания или сжатия клубка при отклонении от  $\Theta$ -состояния. Этот параметр связан с термодинамическим качеством растворителя, зависящим от температуры, и с молекулярной массой полимера.

Для систем с ВКТР коэффициент набухания  $\alpha$  является возрастающей функцией температуры. При  $T < \Theta$  (область плохого растворителя),  $\alpha < 1$ . При  $T = \Theta$ ,  $\alpha = 1$ . При  $T > \Theta$ ,  $\alpha > 1$ . Для систем с НКТР коэффициент набухания уменьшается с ростом температуры.

## Кристаллизация полимеров –

формирование кристаллической структуры за счет встраивания фрагментов макромолекул в трехмерную кристаллическую решетку, характеризующуюся высокой плотностью упаковки.

Для полимеров возможность кристаллизации определяется их химической структурой, а также конфигурационной и конформационной изомерией.

Во-первых, упорядоченные кристаллические структуры могут образовывать только полимеры регулярного строения с четко заданной конфигурацией, например, изо- и синдиотактические. Атактические полимеры, как правило, не кристаллизуются ни при каких условиях.

Во-вторых, для встраивания в кристаллическую решетку фрагменты макромолекул должны принять определенную конформацию, обеспечивающую наибольшее упорядочение и реализацию максимально возможной плотности упаковки. Например, кристаллизация с образованием ламелей протекает за счет складывания макромолекул. Образование таких складок требует высокой гибкости цепи и широкого набора разрешенных конформаций.

В-третьих, объемные боковые заместители затрудняют плотную упаковку макромолекул, препятствуя тем самым кристаллизации полимера. Напротив, наличие полярных атомных групп способствует кристаллизации вследствие образования прочных межмолекулярных взаимодействий, стабилизирующих образующуюся кристаллическую фазу.

В соответствие с этими структурными критериями кристаллизации полимеры делят на *кристаллизующиеся* и *некристаллизующиеся*.

### Термодинамика кристаллизации полимеров

Кристаллизация представляет собой фазовый переход первого рода, при котором скачкообразно меняются первые производные энергии Гиббса – энтальпия, энтропия и объем.

При постоянном давлении кристаллизация полимеров, как и любой самопроизвольный процесс, протекает с уменьшением энергии Гиббса

$$\Delta G_{\text{кр}} = \Delta H_{\text{кр}} - T\Delta S_{\text{кр}} < 0, \quad (1)$$

причем наблюдается уменьшение как энтальпии, так и энтропии:  $\Delta H_{\text{кр}} < 0$ ,  $\Delta S_{\text{кр}} < 0$ .

При температуре плавления  $\Delta G_{\text{кр}} = 0$ . Следовательно,

$$\Delta H_{\text{кр}} = T_{\text{пл}} \Delta S_{\text{кр}}$$

или

$$T_{\text{пл}} = \frac{\Delta H_{\text{кр}}}{\Delta S_{\text{кр}}}.$$

Очевидно, что неравенство (1) выполняется при температурах ниже температуры плавления, т.е. температура кристаллизации  $T_{\text{кр}}$  должна быть меньше температуры плавления полимера. Разность этих температур  $\Delta T = T_{\text{пл}} - T_{\text{кр}}$  носит название *степень переохлаждения*. При  $\Delta T \rightarrow 0$  степень кристалличности полимера и размер кристаллитов (например, толщина ламелей и длины складки) возрастают, а дефектность кристаллов понижается. Отсюда следует, что для получения наиболее совершенных кристаллических полимеров кристаллизацию следует проводить при температурах, максимально близких к температуре плавления.

---

Отличительная особенность полимеров заключается в их способности кристаллизоваться при растяжении, сопровождающимся ориентацией полимерных цепей. Эта тенденция наиболее ярко выражена в случае *каучуков*.

Пусть при некоторой температуре для изотропного каучука кристаллизация термодинамически запрещена, т.е.

$$\Delta G_{\text{кр}} = \Delta H_{\text{кр}} - T \Delta S_{\text{кр}} > 0.$$

Высокоэластическая деформация образца обусловлена распрямлением макромолекул, обеднением их конформационного набора и, как результат, уменьшением энтропии аморфной фазы  $S_{\text{ам}}$ . Это означает уменьшение абсолютной величины члена  $\Delta S_{\text{кр}} = S_{\text{кр}} - S_{\text{ам}}$ , где

$S_{\text{кр}}$  – энтропия кристаллической фазы. В результате, при определенном значении степени вытяжки  $\Delta G$  становится отрицательной величиной, и полимер кристаллизуется при данной температуре. Разгрузка ориентированного полимера приводит к релаксации высокоэластической деформации, возврату к первоначальным размерам и плавлению образовавшихся кристаллитов.

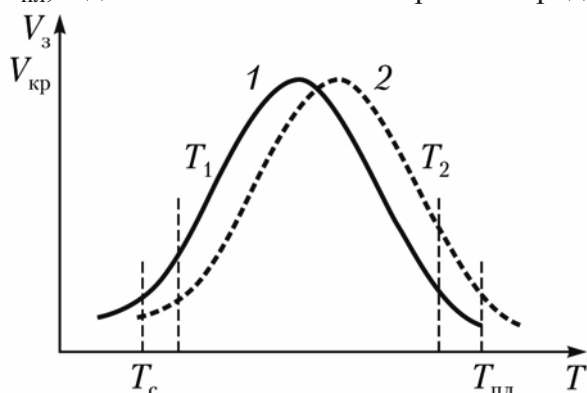
---

## Кинетика кристаллизации

Кристаллизация включает две стадии – зародышеобразование и рост кристаллов.

Различают *гомогенное* и *гетерогенное зародышеобразование*. В первом случае при охлаждении расплава ниже  $T_{\text{пл}}$  происходит самопроизвольное образование флуктуационных зародышей кристаллической фазы. Свободная энергия зародыша зависит от его размера и проходит через максимум при некоторой критической величине этого параметра. Растут только зародыши с размером, большим критического, т.к. этот процесс сопровождается уменьшением свободной энергии. Именно этот фактор и обеспечивает дальнейшую кристаллизацию вещества. При гетерогенном зародышеобразовании кристаллизация начинается на специально внесенных в кристаллизующуюся систему частицах либо на частицах посторонних примесей, стенках сосуда и т.д.

Температурные зависимости скорости зародышеобразования  $V_z$  и скорости роста кристаллов  $V_{кр}$  показаны на рис. 1. Обе эти зависимости проходят через максимум в интервале температур между температурами стеклования  $T_c$  и плавления  $T_{пл}$ , однако зависимость скорости зародышеобразования сдвинута в область более



низких температур по сравнению с температурной зависимостью скорости роста кристаллов. При температурах, больших  $T_{пл}$  и меньших  $T_c$ , скорости зародышеобразования и роста кристаллов стремятся к нулю.

Рис. 1. Температурные зависимости скорости зародышеобразования (1) и роста кристаллов (2)

Появление максимума на температурной зависимости скорости зародышеобразования и роста кристаллов (рис. 1) объясняется следующими факторами. С позиций термодинамики кристаллизация протекает при температуре ниже  $T_{пл}$ . С понижением температуры кристаллизации термодинамическая движущая сила этого процесса увеличивается, и скорость кристаллизации растет. С другой стороны, кристаллизация является диффузионно-контролируемым процессом, т.к. включает миграцию сегментов из расплава к поверхности растущего кристалла. Понижение температуры сопровождается ростом вязкости системы, диффузия сегментов затрудняется, и скорость кристаллизации уменьшается. Конкуренцией этих факторов и определяется экстремальная температурная зависимость скоростей процессов кристаллизации. При  $T < T_c$  кристаллизация кинетически полностью подавлена.

Приведенные кинетические закономерности кристаллизации позволяют направленно формировать кристаллическую структуру полимера и, как результат, комплекс эксплуатационных свойств конечного материала. Методически кристаллизацию проводят либо в изотермическом режиме, либо в режиме охлаждения с постоянной скоростью  $dT/dt$ .

При **изотермической кристаллизации** расплав полимера охлаждают до выбранной температуры и выдерживают при данной температуре определенное время. В этом случае параметры кристаллической структуры определяются температурой и временем кристаллизации.

При кристаллизации вблизи температуры стеклования (температура  $T_1$ , рис. 1) скорость зародышеобразования выше, чем скорость роста кристаллов. Это означает появление в системе большого числа зародышей, для которых скорость роста невелика. В результате получаем мелкокристаллический образец, механические свойства которого характеризуются низкими величинами модуля упругости и прочности, но высокой пластичностью. При кристаллизации вблизи температуры плавления (температура  $T_2$ , рис. 1) ситуация прямо противоположная. В этом случае скорость роста превышает скорость зародышеобразования, что приводит к формированию крупнокристаллического образца с высокими значениями модуля упругости и прочности, но низкой пластичностью.

Для количественного изучения кинетики изотермической кристаллизации строят зависимости доли закристаллизованного вещества  $\Theta$  от времени (изотерма кристаллизации). Долю закристаллизованного вещества рассчитывают по изменению какого-либо экспериментально измеряемого параметра, например, по уменьшению объема, используя метод дилатометрии.

Типичные изотермы кристаллизации полимера показаны на рис. 2. Их вид в значительной мере определяется типом зародышеобразования. В случае гетерогенного зародышеобразования (кривая 1, рис. 2) рост кристаллов начинается практически мгновенно. Для гомогенного процесса (кривая 2, рис. 2) наблюдается индукционный период, в течение которого формируются зародыши критического размера, способные вызвать кристаллизацию полимера.

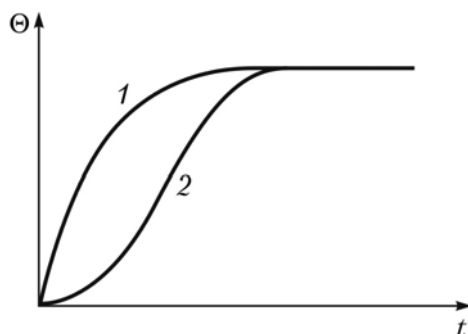


Рис. 2. Изотермы кристаллизации в случае гетерогенного (1) и гомогенного зародышеобразования (2)

Обработка экспериментальных изотерм кристаллизации основана на уравнении Колмогорова-Авраами, выведенном для низкомолекулярных веществ,

$$\Theta = 1 - e^{-kt^n},$$

где  $\Theta$  – объемная доля вещества, закристаллизованного к моменту времени  $t$ ,  $k$  – эффективная константа скорости кристаллизации,  $n$  – параметр, зависящий от механизма зародышеобразования и формы растущих кристаллов.

Из этого выражения следует, что с увеличением времени кристаллизации объемная доля закристаллизованного вещества стремится к единице, что в большинстве случаев справедливо для низкомолекулярных кристаллизующихся тел. Для полукристаллических полимеров подобное не наблюдается, и их *степень кристалличности*  $\chi$  всегда меньше единицы. Учитывая эту особенность, для полукристаллических полимеров уравнение Колмогорова-Авраами записывают в виде

$$\chi = \chi_{\infty} (1 - e^{-kt^n}),$$

где  $\chi$  и  $\chi_{\infty}$  – текущая и предельно достижимая при данной температуре степень кристалличности. На практике экспериментальные изотермы кристаллизации (рис. 2) спрямляют в координатах  $\lg(-\ln \Theta) = f(\lg t)$ . Константу скорости кристаллизации  $k$  находят по отрезку, отсекаемому прямой на ординате, а величину  $n$  – по тангенсу угла наклона данной прямой.

Отличительной чертой кинетики кристаллизации полимеров является высокая чувствительность скорости кристаллизации к изменению температуры. Это особенно проявляется при малых степенях переохлаждения, т.е. при кристаллизации вблизи температуры плавления. При повышении температуры кристаллизации на несколько градусов скорость кристаллизации уменьшается на несколько порядков.



Показатель степени  $n$  в уравнении Колмогорова-Авраама несет информацию о механизме зародышеобразования и мерности роста кристаллов (табл. 1). Величины  $n$ , близкие к целочисленным, характерны для гомогенного зародышеобразования. Чаще экспериментально получают дробные значения, что свидетельствует о преобладающей роли гетерогенного зародышеобразования.

Таблица 1

**Значения параметра  $n$  уравнения Колмогорова-Авраама**

Характер роста кристаллов	Механизм зародышеобразования	
	<i>гомогенный</i>	<i>гетерогенный</i>
Одномерный (стержни)	$n = 2$	$n = 1 \div 2$
Двумерный (диски, пластины)	$n = 3$	$n = 2 \div 3$
Трехмерный (сферы)	$n = 4$	$n = 3 \div 4$

Следует принимать во внимание, что уравнение Колмогорова-Авраама выведено без учета специфики кристаллизации полимерных макромолекул. Поэтому экспериментально определяемые параметры  $k$  и  $n$  обычно рассматривают как полуэмпирические характеристики изотерм кристаллизации полимеров. Для более корректного описания механизма зародышеобразования, характера кристаллизации и формы растущих кристаллов необходимы независимые структурные исследования.

До сих пор речь шла об изотермической кристаллизации. Рассмотрим *кристаллизацию полимеров в режиме охлаждения с постоянной скоростью*  $dT/dt = const$ .

При охлаждении расплава кристаллизация начинается при температуре ниже температуры плавления полимера и заканчивается при температуре, близкой к температуре стеклования (рис. 1). Очевидно, что *с увеличением скорости охлаждения степень кристалличности и размер кристаллитов уменьшаются, а дефектность кристаллической фазы растет*.

Если расплав полимера мгновенно охладить до  $T < T_c$ , то полимер не успевает образовать кристаллическую структуру и переходит в аморфное стеклообразное состояние. Такие полимеры называют *аморфизованными*, а процедуру их получения – закалкой.

## Макромолекула –

молекула полимера, имеющая цепное строение. Химическая структура макромолекулы может быть описана многократным повторением *составных звеньев*, соединенных между собой ковалентными связями в линейные последовательности (скелетная или основная цепь). Макромолекулы могут иметь линейное, сетчатое или разветвленное строение. В последнем случае различают основную и боковые цепи.

Основные характеристики макромолекулы – это ее химическое строение, длина, степень полимеризации, т.е. количество *мономерных звеньев* и молекулярная масса, равная произведению степени полимеризации и молекулярной массы мономерного звена.

Химическое строение мономерных звеньев и способ их соединения характеризуют первичную структуру макромолекулы, для описания которой используют понятие *конфигурация*, т.е. взаимное расположение мономерных звеньев, которое задается в процессе синтеза и не может быть изменено без разрыва связей основной цепи.

Конфигурация звена макромолекулы определяется пространственным расположением боковых заместителей вокруг центров стереоизомерии, например, тетраэдрического атома углерода (изо- и синдиотактические изомеры) или двойной связи (цис- и транс-изомеры). Макромолекулы одного и того же химического состава могут быть построены из различных стереоизомеров. Полимеры, макромолекулы которых состоят из одинаковых стереоизомеров, называются стереорегулярными. В нестереорегулярных полимерах мономерные звенья различной конфигурации соединены в макромолекуле статистически.

---

В зависимости от конфигурационной изомерии свойства полимеров с одной и той же химической структурой могут быть совершенно различны. Так, например, 1,4-*цис*-полиизопрен (натуральный каучук) мягок и эластичен, тогда как другой конфигурационный изомер 1,4-*транс*-полиизопрен (гуттаперча) представляет собой твердый кристаллический материал. Температура стеклования (размягчения) изотактического полиметилметакрилата составляет 40°C, а синдиотактического – 160°C. Конфигурационная изомерия также определяет способность полимера кристаллизоваться, проявлять тот или иной комплекс конструктивных и функциональных свойств, а, значит, и области применения данного материала.

---

В рамках данной конфигурации макромолекула способна в широких пределах изменять свою *конформацию*, т.е. взаимное расположение атомных групп без разрыва связей основной цепи. Это достигается за счет ограниченного вращения звеньев вокруг ковалентных связей в результате теплового движения. Степень свободы этого вращения зависит от химической природы данной связи и определяет *гибкость* макромолекулы. В зависимости от этого фактора полимеры делят на гибко- и жесткоцепные.

Обычно гибкоцепные полимеров приобретают наиболее вероятную конформацию макромолекулярного клубка, форма и размеры которого могут быть описаны эффективной сферой. Макромолекулярный клубок представляет собой весьма «разреженное» образование – собственно объем полимера по отношению к объему эффективной сферы не превышает 3 – 5 %. Наряду с этим, макромолекулы

гибкоцепных полимеров могут принимать упорядоченные глобулярные, спиральные и складчатые конформации, которые стабилизированы межмолекулярными взаимодействиями, например, водородными связями.

Для жесткоцепных полимеров наиболее предпочтительна стержнеобразная конформация. Отметим, что для гибкоцепных полимеров такая конформация возникает в результате одноосной вытяжки – *ориентации*.

## Материальная цепь –

см. *Цепь материальная*.

## Механика полимеров –

раздел физики полимеров, описывающий отклик полимерного тела на внешнее силовое воздействие.

Под действием приложенного **напряжения**  $\sigma = F / S_{\text{п.с}}$ , где  $F$  – приложенная сила,  $S_{\text{п.с}}$  – площадь поперечного сечения образца, физическое тело деформируется, меняя при этом форму и размеры. Величину **деформации** оценивают как относительное изменение размеров тела. Например, в случае одноосного растяжения деформацию определяют как  $\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0}$ , где  $l$  – линейный размер деформированного тела;  $l_0$  – исходный линейный размер.

**Взаимосвязь напряжения и деформации** описывается двумя базовыми законами:

**для идеально упругих тел** – законом Гука

$$\sigma = E\varepsilon,$$

где  $E$  – модуль упругости или модуль Юнга.

**для идеальных жидкостей** – законом Ньютона

$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt},$$

где  $\eta$  – вязкость жидкости;  $d\varepsilon / dt$  – скорость деформации или скорость вязкого течения.

В подавляющем большинстве случаев поведение реальных конденсированных тел, особенно полимеров, является комбинацией упругости и вязкого течения. Такое поведение обозначают как *вязкоупругость*, а подобные тела называют вязкоупругими.

Основные механические характеристики полимеров (прочность, модуль упругости, пластичность и т.п.) определяются совокупностью внешних условий эксплуатации (температура, влажность, скорость или длительность силового воздействия и пр.) и физических параметров материала (температуры фазовых и релаксационных переходов, гидрофильность, сорбционные свойства и т.д.).

Для учета перечисленных факторов используют понятие «**физико-механическое поведение полимеров**», подразумевая под этим изменение какой-либо механической характеристики материала при изменении какого-либо физического параметра эксплуатации (1) и комплекс физических и механических свойств материала (2).

В основе современного материаловедения лежит тезис о взаимосвязи «структура-свойство». Макроскопические эксплуатационные свойства материала определяются его микроскопической структурой. Иными словами, сформировать требуемый комплекс свойств материала можно лишь за счет создания строго определенной микроструктуры.

Для полимеров понятие «структура» значительно шире, чем для низкомолекулярных тел. Макромолекула уже является строго структурированным образованием: последовательность повторяющихся мономерных звеньев формирует сегмент (квазинезависимая структурная единица), а последовательность сегментов формирует макромолекулу.

С позиций конформационной изомерии (см. *Конформация*) макромолекула может принимать различные формы, среди которых базовыми являются стержень, клубок и глобула. Очевидно, что механическое поведение этих цепных конструкций и



материалов на их основе сильно различается. Предельно *ориентированный* полимерный материал, построенный путем параллельной укладки стержнеобразных макромолекул, обладает высокой прочностью при растяжении вдоль оси ориентации, но низким сопротивлением деформациям сжатия. Сжимаемость материала, построенного из плотноупакованных глобул, низка, а растяжение за счет разворачивания глобул легко протекает при довольно низких величинах напряжения. Материал, построенный из взаимопроникающих клубков, легко сжимается и растягивается.

Конфигурационная изомерия макромолекул (см. *Конфигурация*) оказывает решающее влияние на формирование надмолекулярной структуры полимера. Регулярные полимеры кристаллизуются с образованием различных морфологических типов (см. *Структура полимеров*). Если регулярность строения цепи отсутствует, полимер может существовать лишь в аморфном фазовом состоянии.

## Физико-механическое поведение аморфных полимеров

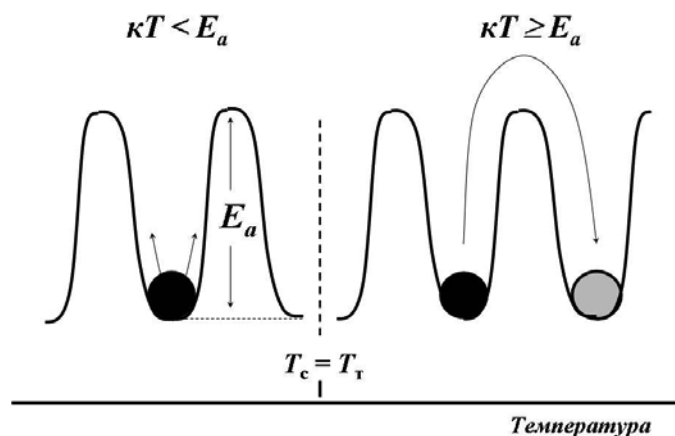
Макроскопическая деформация аморфных тел, т.е. изменение их размеров и формы, обусловлена взаимными перемещениями микроскопических *кинетических единиц* – структурных элементов, составляющих данное тело и обладающих колебательными и поступательными степенями свободы.

Для низкомолекулярных аморфных соединений кинетической единицей является молекула.

При данной температуре  $T$  в твердом теле молекулы совершают колебания около положения равновесия. Амплитуда этих колебаний определяется тепловой энергией  $kT$ . При повышении температуры амплитуда колебаний возрастает, и при условии  $kT \geq E_a$  становится возможным переход молекул из одной потенциальной ямы в другую с преодолением активационного барьера  $E_a$ . Подобный переход представляет собой элементарный акт течения жидкости под действием собственного веса.

Температуру, начиная с которой проявляется течение низкомолекулярного аморфного тела, называют температурой текучести  $T_T$  (температура перехода из твердого агрегатного состояния в жидкое) либо температурой стеклования  $T_c$  (температура перехода из *стеклообразного* в *вязкотекучее состояние*) (рис. 1).

Переход кинетической единицы из одной потенциальной ямы в другую (элементарный акт течения) происходит не мгновенно, а требует определенного времени  $\tau$ . В связи с этим проявление процесса течения определяется соотношением времени  $t$  наблюдения и временем  $\tau$  поступательного перемещения кинетической единицы.

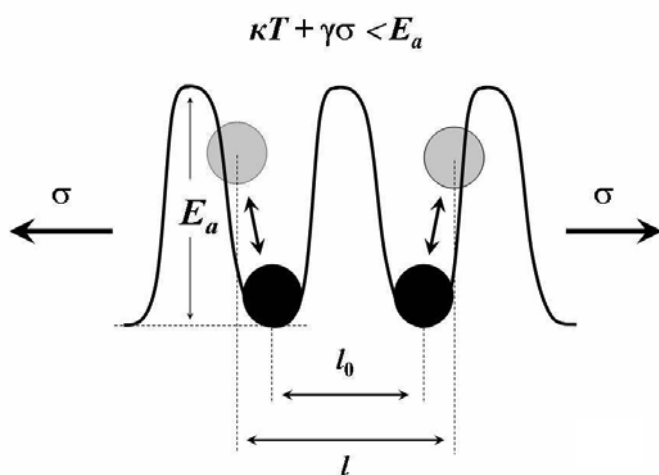


Если  $t \gg \tau$ , то за время наблюдения успевает развиться ярко выраженное течение, и мы воспринимаем данное тело как жидкость, сохраняющую свой объем, но не форму. В противном случае мы воспринимаем данный объект как твердое тело, сохраняющее и объем, и форму.

Рис. 1. Молекулярный механизм течения

Рассмотрим деформацию твердого тела под действием приложенного напряжения при температуре, много меньшей температуры стеклования или температуры текучести. В этом температурном интервале для кинетических единиц термически активированы лишь колебания около положения равновесия. В условиях внешнего силового воздействия твердое тело находится под действием двух полей – теплового  $kT$  и механического  $\gamma\sigma$ , где  $\gamma$  – коэффициент.

Если сумма термической и механической энергий меньше величины активационного барьера ( $kT + \gamma\sigma < E_a$ ), наблюдается лишь взаимное смещение кинетических единиц относительно положения равновесия, что, тем не менее, приводит к появлению определенной деформации



деформации  $\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0}$  (рис. 2).

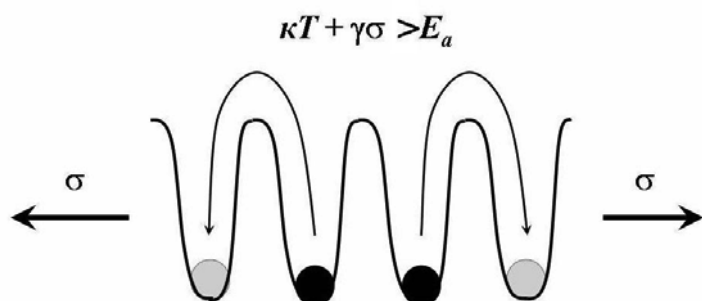
Рис. 2. Молекулярный механизм упругой деформации

При этом механическая работа тратится на преодоление сил межмолекулярного взаимодействия. При разгрузке кинетические единицы возвращаются в исходное положение, что обуславливает обратимый характер деформаций.

Подобное деформационное поведение является упругим и подчиняется закону Гука.

Упругие деформации имеют энергетическую природу, так как определяются энергией межмолекулярного взаимодействия, а мерой упругого сопротивления тела внешним нагрузкам является модуль упругости. По мере роста температуры амплитуда колебаний кинетических единиц увеличивается, межмолекулярное взаимодействие ослабевает, и модуль упругости тела уменьшается.

Если сумма термической и механической энергий больше величины активационного барьера ( $kT + \gamma\sigma > E_a$ ), то становятся возможными взаимные смещения кинетических единиц за счет их переходов в соседние потенциальные ямы, т.е. деформация течения, которая для твердых тел называется **пластической деформацией**. Пластическая деформация необратима, так как при разгрузке кинетические единицы не возвращаются в исходные положения. Очевидно, что развитие пластической деформации наблюдается только тогда, когда набрана сумма



термической и механической энергий, сопоставимая с величиной активационного барьера ( $kT + \gamma\sigma \sim E_a$ ) (рис. 3).

Рис. 3. Молекулярный механизм пластической деформации

По мере роста температуры пластическая деформация реализуется при меньшем напряжении. Эти молекулярно-кинетические закономерности были формализованы американским физикохимиком Г. Эйрингом (для течения вязких жидкостей) и советским физиком А. П. Александровым (для пластической деформации полимеров) в виде выражения

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_0 \exp\left(\frac{E_a - \gamma\sigma}{kT}\right),$$

где  $\dot{\varepsilon} = \frac{d\varepsilon}{dt}$  – скорость течения или скорость деформации;  $\dot{\varepsilon}_0$  – предэкспонента.

Переходы кинетических единиц из одной потенциальной ямы в другую, определяющие пластическую деформацию, происходят не мгновенно, а в течение определенного времени  $\tau$ . Поэтому развитие пластической деформации определяется соотношением времени  $\tau$  и временем деформирования или временем приложения напряжения  $t$ . Даже при выполнении условия  $kT + \gamma\sigma > E_a$ , если  $t \ll \tau$ , пластическая деформация не успевает развиваться, и наблюдается чисто упругий отклик материала на внешнее воздействие. Пластическая деформация реализуется только при условии  $t \gg \tau$ .

Взаимосвязь между временем нагружения  $t$  и временем поступательного перемещения кинетической единицы  $\tau$  определяется числом Деборы, введенным австрийским инженером М. Рэйнером:

$$De = \tau/t.$$

Материал считается идеально упругим, если  $De \rightarrow \infty$ . Для идеальной жидкости  $De \rightarrow 0$ , для вязкоупругих тел (в первую очередь, для полимеров)  $De \sim 1$ .

Таким образом, для низкомолекулярных тел существует два базовых вида деформаций – упругие и пластические. Природа упругих обратимых деформаций связана с колебательными перемещениями кинетической единицы (молекулы) около положения равновесия. Пластические деформации развиваются за счет поступательных перемещений кинетической единицы с преодолением активационного барьера. Переход от упругих деформаций к пластическим определяется температурой и временем нагружения, по мере увеличения которых в аморфном теле начинают превалировать пластические деформации. В общем случае поведение аморфных тел является комбинацией упругих и пластических деформаций, т.е. вязкоупругим.

В рамках молекулярно-кинетического анализа физико-механического поведения материала первоочередной задачей является определение кинетической единицы. Для низкомолекулярных тел кинетической единицей является молекула. Ситуация осложняется при переходе к полимерам вследствие их цепного строения.

Очевидно, что кинетическими единицами могут служить, собственно, макромолекулы (макромолекулярные клубки), способные перемещаться друг относительно друга. В индивидуальной макромолекуле можно выделить *кинетические сегменты* – минимальные отрезки цепи, способные к поступательным перемещениям, активированным температурой или внешним напряжением.

Таким образом, в отличие от низкомолекулярных тел в полимерах существуют два типа кинетических единиц – кинетический сегмент и макромолекулярный клубок.

Тогда при приложении внешнего напряжения в полимерах возможно развитие деформации течения за счет перемещения макромолекулярных клубков друг относительно друга (т.е. за счет смещения их центров масс) (1), специфической деформации за счет разворачивания клубков, обусловленной только перемещениями сегментов (сегментальной подвижностью) без смещения центров масс макромолекулярных клубков (2) и деформации, включающей комбинацию двух вышеуказанных случаев (3).

Эти соображения лежат в основе ряда механизмов деформации аморфных полимеров – *высокоэластичности*, *вязкоупругости* и *вынужденной эластичности*.

## **Физико-механическое поведение полукристаллических полимеров**

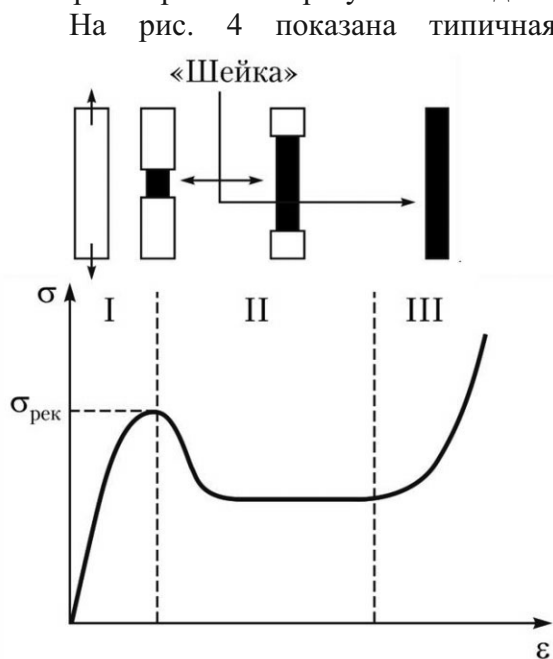
Механизм деформации полукристаллических полимеров намного сложнее, чем для аморфных, т.к. деформирование этих материалов сопровождается существенными структурными перестройками. В целом, физико-механическое поведение этого класса полимеров определяется следующими специфическими чертами их структурной организации (см. *Структура полимеров*).

Во-первых, структура полукристаллического полимера характеризуется сосуществованием аморфной (мягкой) и кристаллической (жесткой) фаз. Соотношение этих фаз определяется *степенью кристалличности*. Меняя условия кристаллизации, степень кристалличности одного и того же полимера можно варьировать в достаточно широких пределах (обычно от 30 до 70%), задавая тем самым требуемый комплекс механических свойств материала. Для образцов одного и того же полимера с одинаковой степенью кристалличности их механический отклик зависит от распределения кристаллитов по размерам, которое также определяется предысторией образца. Следовательно, направленное формирование кристаллической структуры

позволяет создавать ряд материалов с различными эксплуатационными характеристиками.

Во-вторых, в полукристаллическом полимере совокупность аморфной и кристаллической фаз представляет собой взаимосвязанную, кооперативную систему. Каждая макромолекула участвует в образовании нескольких кристаллитов, а межкристаллитные участки цепей (проходные цепи) формируют аморфную фазу. Следовательно, микромеханическое поведение этих двух фаз не является независимым, т.к. любое изменение кристаллической структуры, активированное температурой и(или) деформацией, вызывает адекватное изменение в аморфных прослойках и наоборот.

Для детального анализа физико-механического поведения полукристаллических полимеров обратимся к результатам одноосного растяжения с постоянной скоростью.



На рис. 4 показана типичная динамометрическая кривая растяжения полукристаллического полимера. Ее вид и макроскопическая картина деформации (образование и рост «шейки») аналогичны таковым для деформации полимерного стекла (см. *Вынужденная эластичность*). Однако в случае полукристаллического полимера деформация сопровождается ярко выраженными структурными перестройками, которые четко прослеживаются с использованием рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии.

*Рис. 4. Типичная динамометрическая кривая растяжения полукристаллического полимера*

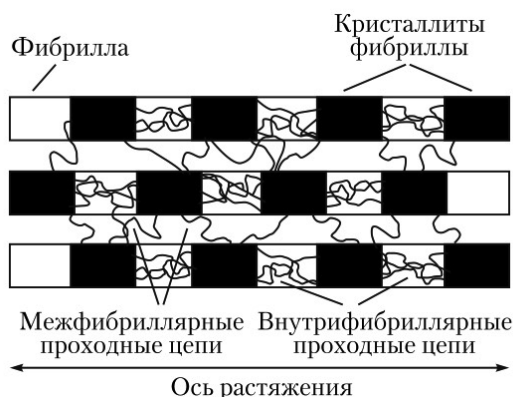
В области I (рис. 4) механический отклик материала определяется, в основном, аморфной фазой полукристаллического полимера, построенной из проходных цепей. В свою очередь, подвижность проходных цепей и, следовательно, поведение аморфной фазы контролируется количественными параметрами кристаллической структуры – степенью кристалличности и размером кристаллов. С увеличением этих двух характеристик подвижность проходных цепей уменьшается, что сопровождается повышением жесткости образца и ростом его модуля упругости.

При переходе из области I в область II (характерный пик на динамометрической кривой) в полукристаллическом полимере происходит активированное внешним напряжением разрушение исходной сферолитной или ламелярной структуры и появление «шейки». Этот процесс связан с дроблением кристаллитов и ориентацией их фрагментов вдоль оси растяжения. В условиях одноосно приложенной деформации фрагменты разрушенных сферолитов или ламелей формируют новую фибриллярную кристаллическую структуру, которая характеризуется высокой степенью ориентации материала.

Первичный структурный элемент фибриллярной структуры (фибрилла) представляет собой анизодиаметричное структурное образование с огромным (несколько порядков) отношением длины к толщине, построенное путем чередования кристаллических и аморфных областей (рис. 5).



Кристаллические области фибриллы построены из макромолекулярных цепей в выпрямленной или складчатой конформации. Одна и та же макромолекула участвует в образовании ряда кристаллитов как внутри отдельной фибриллы, так и нескольких



кристаллитов соседних фибрилл. Внутри- и межфибриллярные проходные цепи формируют внутри- и межфибриллярные аморфные области ориентированной структуры полимера.

**Рис. 5. Схематическое изображение ориентированной фибриллярной структуры полукристаллического полимера**

Внутри данной фибриллы кристаллит с примыкающей аморфной областью формирует большой период вдоль оси фибриллы. Линейный размер большого периода возрастает при увеличении температуры деформации и при последующем отжиге ориентированного образца и составляет величины от нескольких единиц до нескольких десятков нанометров.

Параллельно уложенные вдоль оси растяжения фибриллы формируют ориентированную структуру «шейки».

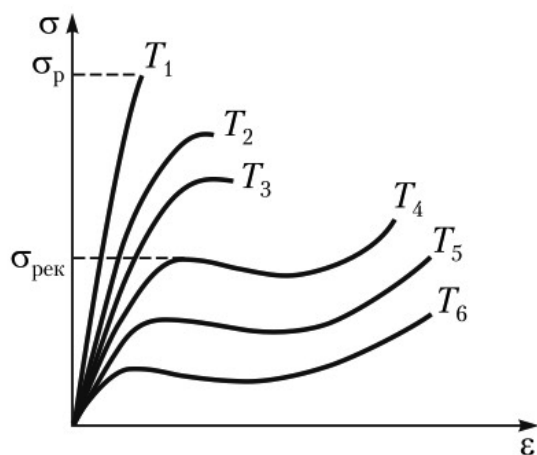
В области II (рис. 4) после пика на кривой растяжения деформация протекает при постоянном напряжении за счет роста «шейки» по длине образца (область стационарного развития деформации). Постоянство напряжения связано с тем, что механически активированная фибриллизация полимера локализована на границе между «шейкой» и изотропным материалом, и требуемое для этого напряжение не зависит от величины деформации. Переход к области III означает прорастание «шейки» по всей длине образца. Иными словами, полимер полностью переходит в ориентированное состояние, деформация которого требует повышенного напряжения. В связи с этим, область III на деформационной кривой называют областью ориентационного упрочнения.

Рассмотренный механизм деформации полукристаллического полимера интерпретируют следующим образом.

Разрушение исходной кристаллической структуры может быть описано как механически активированное «плавление» кристаллитов. Этот процесс идет под действием двух полей – температурного  $kT$  и механического  $\gamma\sigma$ , где  $\sigma$  – внешнее напряжение,  $\gamma$  – коэффициент. Механически активированное плавление кристаллической фазы требует определенной суммы тепловой и механической энергии  $kT + \gamma\sigma$ . Вместе с последующим формированием новой фибриллярной структуры этот процесс называют рекристаллизацией. Необходимое для этого напряжение при данной температуре соответствует пику на динамометрической кривой, который носит название предел рекристаллизации  $\sigma_{рек}$ .

Влияние температуры на деформационное поведение полукристаллических полимеров аналогично таковому для аморфных полимерных стекол (см. *Вынужденная эластичность*).

Понижение температуры деформирования означает уменьшение вклада тепловой энергии  $kT$  в процесс рекристаллизации полимера. Это закономерно требует большего вклада механической энергии, в результате чего наблюдается рост предела



рекристаллизации (рис. 6, температуры  $T_4 - T_6$ ). Дальнейшее понижение температуры приводит к тому, что напряжение рекристаллизации превышает прочность материала  $\sigma_p$ , и наблюдается переход к хрупкому разрушению (рис. 6, температуры  $T_1 - T_3$ ).

Рис. 6. Кривые растяжения полукристаллического полимера при температурах  $T_1 < T_2 < T_3 < T_4 < T_5 < T_6$

Температурные зависимости предела рекристаллизации и прочности полукристаллического полимера приведены на рис. 7. Пересечение этих прямых определяет температуру хрупкости полукристаллического полимера, т.е. температуру, при которой наблюдается переход «хрупкость–пластичность». Экстраполяция

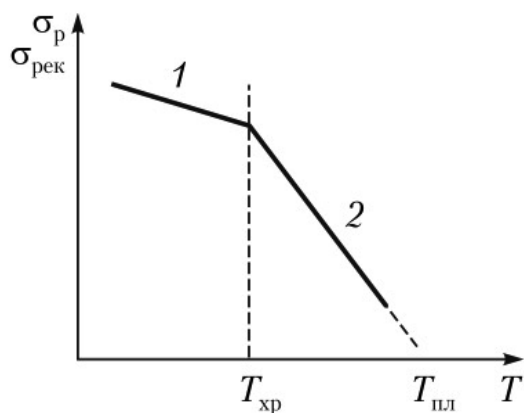


Рис. 7. Температурные зависимости напряжения хрупкого разрушения  $\sigma_p$  (1) и предела рекристаллизации  $\sigma_{рек}$  (2)

линейной зависимости предела рекристаллизации от температуры на нулевое значение напряжения позволяет оценить температуру плавления полимера как температуру, при которой плавление кристаллитов происходит лишь под действием теплового поля.

Рассмотренная выше механически активированная рекристаллизация полукристаллических полимеров носит ярко выраженный релаксационный характер. Разрушение кристаллитов и формирование фибриллярной структуры протекает за счет перемещений кинетических единиц (сегментов макромолекул) из одного положения в другое, что требует определенного времени, зависящего от температуры.

При данной температуре увеличение скорости деформирования приводит к тому, что перемещение сегментов «отстает» от развития деформации. В результате, наблюдается рост эффективного предела рекристаллизации. При дальнейшем увеличении скорости растяжения, т.е. уменьшении времени воздействия перегруппировка сегментов, отвечающая за рекристаллизацию, просто не успевает произойти, и наблюдается переход к хрупкому разрушению.

## Модели полимерной цепи –

ряд постепенно усложняющихся моделей для поиска количественных соотношений между размерами макромолекул и основными параметрами цепи (количество и длина связей, валентные углы и углы заторможенного *внутреннего вращения*).

### Модель свободно сочлененной цепи,

состоящей из  $n$  связей длиной  $l$ , в предположении полной свободы вращения каждой последующей связи относительно предшествующей.

В терминах статистической физики для обработки этой модели начало цепи фиксируют в пространстве, производят  $n$  произвольных шагов длиной  $l$  и оценивают координаты конечного положения. Очевидно, что расстояние между начальной и конечной точкой маршрута, усредненное по всем возможным вариантам пути, является расстоянием между концами свободно сочлененной цепи. Эту величину обозначают как среднеквадратичное расстояние между концами цепи  $\sqrt{h^2}$ .

Решения этой задачи приводит в следующем выражению

$$\sqrt{h^2} = \sqrt{nl},$$

которое связывает среднеквадратичное расстояние между концами цепи с ее характеристиками – количеством и длиной связей.

### Модель цепи с фиксированным валентным углом,

состоящей из  $n$  связей длиной  $l$ , причем вращение каждой последующей связи относительно предшествующей ограничено валентным углом  $\Theta$ .

В этом случае выражение для среднеквадратичного расстояния между концами цепи записывают как

$$\sqrt{h^2} = \sqrt{nl} \sqrt{\frac{1 - \cos \Theta}{1 + \cos \Theta}}.$$

Для карбоцепных полимеров, построенных из одинарных углерод-углеродных связей тетраэдрический валентный угол  $\Theta$  равен  $109^\circ 30'$ , а  $\cos \Theta \approx -0,33$ .

Средний размер такой цепи составляет  $\sqrt{h^2} \approx \sqrt{2} \sqrt{nl}$ , что в  $\sqrt{2}$  раз превышает размеры свободно сочлененной цепи.

### Модель цепи с фиксированными валентными углами и заторможенным внутренним вращением,

состоящей из  $n$  связей длиной  $l$ , причем вращение каждой последующей связи относительно предшествующей задано валентным углом  $\Theta$  и углом заторможенного внутреннего вращения  $\varphi$ .

Учет заторможенности *внутреннего вращения* приводит к следующему выражению для среднеквадратичного расстояния между концами цепи

$$\sqrt{h^2} = \sqrt{nl} \sqrt{\frac{1 - \cos \Theta}{1 + \cos \Theta}} \sqrt{\frac{1 + \cos \varphi}{1 - \cos \varphi}},$$

где  $\overline{\cos \varphi}$  – косинус угла заторможенного вращения, усредненный по всем возможным конформациям цепи с учетом их статистического веса.

Анализ приведенных моделей свидетельствует, что последовательный учет факторов, ограничивающих свободу вращения каждой последующей связи относительно предшествующей (валентный угол и угол заторможенного внутреннего вращения), приводит к закономерному увеличению размера клубка.

Однако экспериментально измеренные величины  $\sqrt{h^2}$  превышают рассчитанные в рамках последней модели на 25 – 30%. Причиной этого является тот факт, что любая модель рассматривает лишь элементарные повороты двух соседних связей, не учитывая кооперативный характер внутреннего вращения в полимерных цепях. Кооперативность конформационных перестроек связана с тем, что энергетические параметры элементарного поворота каждой последующей связи относительно предшествующей зависят от изомерного состава соседних звеньев, т.е. энергия поворота вокруг выбранной связи зависит от угла поворота вокруг соседних связей (взаимодействия ближнего порядка). Изгибание макромолекулы в результате теплового движения сопровождается сближением удаленных друг от друга фрагментов цепи. Возникающие при этом взаимодействия дальнего порядка также оказывают заметное влияние на параметры внутреннего вращения в пределах рассматриваемых участков.

Для учета кооперативности вращения в выражение для среднеквадратичного расстояния между концами цепи вводят множитель  $\Delta$ :

$$\sqrt{h^2} = \sqrt{nl} \sqrt{\frac{1 - \cos \Theta}{1 + \cos \Theta}} \sqrt{\frac{1 + \overline{\cos \varphi}}{1 - \overline{\cos \varphi}}} \sqrt{1 + \Delta}.$$

## Молекулярно-массовые характеристики полимеров –

характеристики, количественно определяющие молекулярную массу полимера и связанную с ней длину полимерной цепи, а также полидисперсность синтетических полимеров.

Молекулярная масса как одна из основных характеристик любого химического соединения имеет для полимеров особое значение, так как служит также мерой длины полимерной цепи. Последнюю характеризуют *степенью полимеризации*, т.е. числом мономерных звеньев в макромолекуле. Очевидна взаимосвязь степени полимеризации  $P$  и молекулярной массы  $M$ :  $M = PM_{зв}$ , где  $M_{зв}$  – молекулярная масса мономерного звена.

В отличие от низкомолекулярных соединений практически все синтетические полимеры являются полидисперсными, т.е. представляют собой смесь фракций или полимергомологов разной степени полимеризации и молекулярной массы. Полидисперсность синтетических полимеров обусловлена особым характером их синтеза – наличием стадий ограничения роста цепи. а, именно, реакциями обрыва и передачи цепи. Биополимеры, в первую очередь, белки и нуклеиновые кислоты монодисперсны, т.е. состоят из макромолекул строго одинаковой молекулярной массы.

Понятия «молекулярная масса» теряют смысл для сшитых полимеров с пространственной трехмерной структурой. Такие полимеры характеризуют густотой или частотой сшивки, т.е. длиной отрезков цепей между узлами трехмерной сетки.

К молекулярно-массовым характеристикам линейных полимеров относят:

1. средние молекулярные массы;
2. функции молекулярно-массового распределения;
3. степень полидисперсности.

## Средние молекулярные массы

Для полидисперсного полимера, включающего ряд фракций с различной молекулярной массой рассматривают следующие типы средних молекулярных масс.

*Среднечисловая молекулярная масса*

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

где  $M_i$  и  $N_i$  – молекулярная масса молекул  $i$ -й фракции и их число, соответственно,

$x_i = \frac{N_i}{\sum N_i}$  – числовая доля  $i$ -й фракции.

*Средневесовая молекулярная масса*

$$M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = \sum w_i M_i ,$$

где  $w_i = \frac{N_i M_i}{\sum N_i M_i}$  – весовая доля  $i$ -й фракции.

**z-средняя молекулярная масса**

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

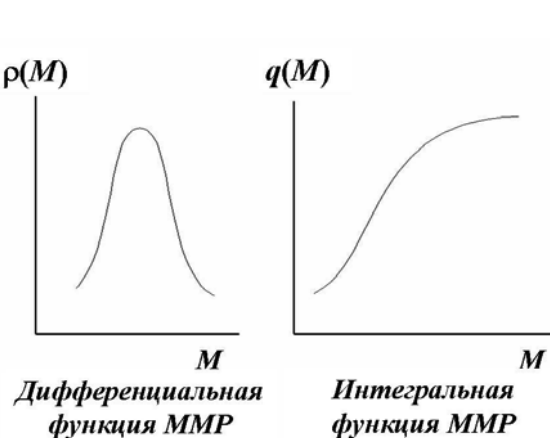
Поскольку молекулярная масса – это произведение молекулярной массы мономерного звена  $M_{зв}$  на степень полимеризации, то аналогичным образом можно ввести понятие среднечисловой  $P_n$  и средневесовой  $P_w$ .

## Молекулярно-массовые распределения (ММР)

Наиболее полной характеристикой полидисперсного полимера являются функции ММР. Различают дифференциальные и интегральные функции ММР, каждая из которых может быть числовой или весовой (массовой) в зависимости от типа усреднения.

*Дифференциальная числовая (весовая) функция ММР* – зависимость числовой (весовой) доли макромолекул данной фракции от  $M$  до  $dM$  от молекулярной массы.

**Интегральная числовая (весовая) функция ММР** – зависимость суммарной числовой (весовой) доли макромолекул с молекулярной массой, меньшей или равной  $M$ , от молекулярной массы.



Для дифференциальных функций ММР абсцисса центра масс фигуры дает значение средней молекулярной массы: среднечисловой (если функция числовая), средневесовой (если функция весовая).

Для симметричных функций ММР средние молекулярные массы определяют по абсциссе максимума.

Ширина распределения на полувысоте является характеристикой полидисперсности полимера – чем шире распределение, тем больше степень полидисперсности.

Для интегральных функций ММР ширину распределения характеризует наклон перегиба данной S-образной кривой. Чем меньше наклон, тем уже распределение и меньше степень полидисперсности.

Для многих синтетических полимеров наблюдаются би- и полимодальные ММР, однако приведенная выше оценка средних молекулярных масс возможна только для унимодального распределения.

---

На практике кривые ММР экспериментально получают методами фракционирования, т.е. разделением полидисперсных образцов на фракции с различными молекулярными массами. Методы фракционирования подразделяют на препаративные, при которых выделяют фракции и изучают их свойства, и аналитические, когда кривые распределения получают без выделения отдельных фракций. К первым относятся фракционное осаждение и фракционное растворение, к последним — ультрацентрифугирование, турбидиметрическое титрование, гель-проникающая хроматография и др.

---

Любая из четырех функций (числовая и весовая дифференциальные, а также числовая и весовая интегральные) полностью описывает ММР полимера. Все они взаимосвязаны и могут быть пересчитаны одна из другой.

## Степень полидисперсности

Очевидно, что для полидисперсных полимеров  $M_n < M_w < M_z$ . Чем больше полидисперсность, тем больше разница между данными средними молекулярными массами. В связи с этим, отношение двух соседних молекулярных масс, например,  $M_w / M_n$  служит количественной характеристикой полидисперсности и носит название степени (коэффициент) полидисперсности.

Значение степени полидисперсности отражает механизм процесса полимеризации, в частности вклады различных реакций ограничения и роста цепи.

---

Для полимеров, полученных «живой» анионной полимеризацией,  $M_w / M_n = 1.05 - 1.10$ , для полимеров, полученных радикальной полимеризации в случае бимолекулярного обрыва цепи по механизму диспропорционирования  $M_w / M_n = 2.0$ , а по механизму рекомбинации  $M_w / M_n = 1.5$ .

Очевидно, что отношение  $P_w / P_n$  также характеризует полидисперсность образца.

---

## Мономерное звено –

наибольшее *составное* звено, которое образуется из молекулы *мономера* при полимеризации.

## Мономеры –

низкомолекулярные соединения, молекулы которых способны реагировать между собой или с молекулами других мономеров с образованием макромолекул.

Различают два класса мономеров:

### *Мономеры для синтеза полимеров путем полимеризации –*

олефины и циклоолефины, диены, виниловые и акриловые мономеры, мономеры для синтеза простых полиэфиров (формальдегид, этилен-, фенилен- и пропиленоксид и т.д.).

### *Мономеры для синтеза полимеров путем поликонденсации –*

- для сложных полиэфиров (терефталевая кислота, малеиновый и фталевый ангидриды и т.д.);
  - для полиамидов (капролактam, адипиновая кислота, гексаметилендиамин и т.д.);
  - для полиимидов (диангидриды и диамины);
  - для полиуретанов (диизоцианаты и диолы);
  - для поликарбонатов (бисфенолы);
- а также кремнийорганические мономеры (силаны и силоксаны), фосфазены и пр.

Сырьем для производства подавляющего большинства мономеров служит нефть, а также природные и попутные газы.

## Набухание –

специфическая стадия растворения полимеров, наличие которой обусловлено высокой молекулярной массой макромолекул и их цепным строением. Односторонний процесс поглощения полимером низкомолекулярной жидкости, сопровождающийся увеличением массы и объема образца без нарушения его целостности. Набухший полимер представляет собой раствор низкомолекулярной жидкости в полимере (см. *Растворы полимеров*).

Если растворение полимера останавливается на стадии набухания, то говорят об **ограниченном набухании**. *Сшитые* или *сетчатые* полимеры могут только ограниченно набухать, образуя гомогенные эластичные структурированные системы, состоящие из полимера и низкомолекулярной жидкости и называемые студнями или гелями.

Количественно набухание полимеров характеризуют степенью набухания  $\beta$ , которую определяют как относительную величину прироста массы или объема полимера вследствие набухания:

$$\beta = \frac{m - m_0}{m_0} \text{ или } \beta = \frac{V - V_0}{V_0},$$

где  $m_0$ ,  $V_0$  — масса и объем исходного «сухого» полимера;  $m$ ,  $V$  — масса и объем набухшего полимера.

Максимальная или равновесная степень набухания определяется природой полимера и растворителя, сродством между ними, густотой пространственной сетки.

Для полимеров линейного строения при изменении условий (температуры, концентрации и др.) ограниченное набухание может перейти в **неограниченное набухание** или полное растворение за счет диффузии макромолекул в растворитель до образования гомогенного раствора.

## Невозмущенные размеры макромолекул –

характеристические размеры, которые определяются только химической структурой и молекулярной массой полимера.

Размеры изолированных макромолекулярных клубков в разбавленных растворах не постоянны, а определяются термодинамическим качеством растворителя по отношению к полимеру. Например, в случае хорошего растворителя вследствие высокого сродства «полимер–растворитель» макромолекулы разворачиваются, клубок «набухает» и среднеквадратичное расстояние между его концами увеличивается. В плохом растворителе наблюдается обратная ситуация – контакты «полимер–полимер» более предпочтительны, чем «полимер–растворитель», что приводит к компактизации клубка и, как результат, уменьшению его размера.

В  $\Theta$ -растворителе или, в общем случае, в  $\Theta$ -состоянии из-за компенсации свободной энергии взаимодействия «полимер–растворитель» и свободных энергий взаимодействия однородных частиц раствора («полимер–полимер» и «растворитель–растворитель») макромолекулярный клубок принимает невозмущенные размеры, соответствующие бестелесной цепи той же длины и гибкости.



Невозмущенные размеры макромолекулы зависят только от химического строения цепи полимера – числа и длин связей, валентных углов и заторможенности внутреннего вращения. Именно эти факторы определяют способность к конформационным превращениям изолированной полимерной цепи, а, значит, ее гибкость. В связи с этим невозмущенные размеры могут служить мерой равновесной термодинамической гибкости макромолекулы.

## **Неорганические полимеры –**

*см. Полимеры неорганические.*

## **Нижняя критическая температура растворения (НКТР) –**

максимальная температура, ниже которой ни при какой концентрации не наблюдается расслоение раствора полимера.

## Органические полимеры –

см. *Полимеры органические*.

## Ориентация –

1. структурный переход изотропного полимера при вытяжке или прокатке в анизотропное, *ориентированное состояние*.
2. метод физической модификации *полимерных материалов* (волокон, пленок и листов) путем прокатки, одноосной, двуосной или многоосной вытяжки для повышения их основных эксплуатационных характеристик – *прочности*, модуля упругости и *ударной прочности*.

В промышленности для производства ориентированных полимерных материалов используют разнообразные технологические приемы. Например, ударопрочные стекла на основе (мет)акрилатов получают путем многоосной вытяжки листов при температурах выше температуры стеклования полимера с последующим охлаждением в растянутом состоянии до комнатной температуры. Технология производства синтетических волокон (прядение из расплава или раствора) обязательно включает одноосную вытяжку струи с одновременной кристаллизацией полимера. Для ориентации пленочных и листовых материалов применяют прокатку и раздув. Практически все технологические методы ориентации требуют нагрева выше температуры стеклования (для аморфных полимеров) или выше температуры плавления (для кристаллических полимеров).

Особняком стоит метод «холодной» вытяжки полукристаллического полимера при температурах ниже его температуры плавления. Вкупе с рентгеноструктурным анализом эта методика позволяет четко проследить структурные перестройки, отвечающие за процесс ориентации.

Переход изотропного полукристаллического полимера в ориентированное состояние может протекать по двум механизмам:

1. За счет поворотов и перемещений целых кристаллитов и их выстраивания вдоль оси ориентации. Этот деформационный процесс возможен лишь при достаточно высокой подвижности проходных цепей, соединяющих кристаллиты друг с другом и формирующих аморфную фазу полимера.
2. За счет разрушения или, иными словами, механически активированного плавления кристаллитов под действием внешнего напряжения, ориентации элементов разрушенной структуры вдоль оси вытяжки и формирования новой ориентированной, фибриллярной структуры полукристаллического полимера (см. *Механика полимеров*).

## Ориентированное состояние полимеров –

анизотропное структурное состояние, достигнутое вытяжкой или прокаткой материала, характеризующееся анизотропией физико-механических свойств – модуля упругости, прочности, двулучепреломления и т.д.

Основой ориентированного состояния полимеров является цепная природа макромолекулы – анизодиаметричного структурного образования с огромным отношением длины к диаметру.

*У аморфных полимеров в ориентированном состоянии* макромолекулярные цепи или отдельные участки цепей направлены преимущественно вдоль оси растяжения. При этом возникает *структурная анизотропия в областях ближнего порядка*.

*Для одноосно ориентированных кристаллических полимеров* наиболее распространенным типом ориентации является *аксиальная текстура*. В этом случае ось *c* элементарной ячейки, совпадающая с осью макромолекулы, расположена параллельно оси ориентации или оси текстуры. Две другие оси *a* и *b* элементарной ячейки располагаются произвольно (см. *Структура полимеров*). В реальных ориентированных образцах обычно не удается достичь столь идеальной картины. Ось текстуры задает лишь преимущественное направление ориентации, а в расположении осей макромолекул и кристаллитов относительно оси текстуры наблюдается определенный разброс, который количественно характеризуют степенью дисперсии.

*Для ориентированных образцов кристаллических полимеров, полученных двuosной вытяжкой или прокаткой*, возникает *двuosная или плоскостная текстура*, когда для кристаллитов совпадают направления двух различных осей. Например, в прокатанных пленках осью текстуры является ось *c* элементарной ячейки, т.е. ось макромолекулы, лежащая в плоскости пленки, а ось *a* направлена нормально к плоскости. На практике обычно имеются значительные отклонения в ориентации отдельных кристаллитов от положений, заданных идеальной плоскостной текстурой.

Для изучения типов текстуры и оценки дисперсии ориентаций кристаллитов применяют метод рентгеноструктурного анализа.

## Осмотическое давление раствора –

давление на полупроницаемую мембрану в условиях одностороннего массопереноса растворителя (осмос) в ячейку с раствором или дополнительное давление, которое необходимо приложить к ячейке с раствором, чтобы предотвратить осмос и привести систему в состояние равновесия.

Простейший прибор для измерения осмотического давления состоит из двух ячеек – ячейки с чистым растворителем и ячейки с раствором, отделенных полупроницаемой мембраной, т.е. мембраной, проницаемой только для молекул растворителя и непроницаемой для молекул растворенного вещества. Из-за градиента концентраций молекулы растворителя стремятся перейти в ячейку с раствором. Процесс одностороннего массопереноса через полупроницаемую мембрану носит название осмоса, а вызываемое им давление на мембрану – осмотическое давление. В данной модели осмометра молекулы растворителя, проникая в ячейку с раствором, увеличивают его объем и поднимают уровень жидкости в капилляре, создавая дополнительное гидростатическое давление на ячейку с раствором и, следовательно,

Капилляр

$h$

Ячейка раствора

Полупроницаемая мембрана

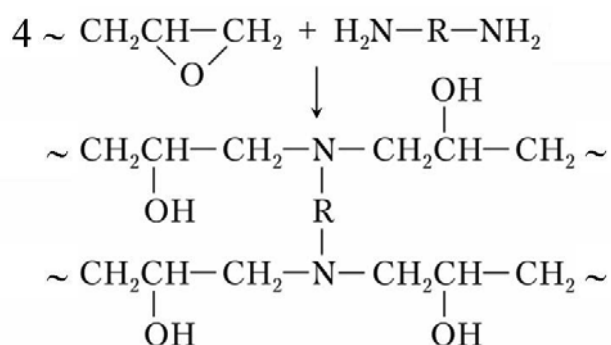
Ячейка растворителя

Из химической термодинамики известно, что осмотическое давление раствора связано с изменением химического потенциала растворителя и,

## Отверждение –

Отверждение протекает за счет взаимодействия реакционноспособных групп олигомеров или полимеров со специальными добавками (отвердителями) под действием катализаторов, тепла, УФ-света и т.д.

Примером таких реакций может служить образование эпоксидной смолы при взаимодействии концевых групп макромолекул эпоксидного олигомера или полимера с алифатическими диаминами (или полиэтиленполиаминами) по схеме:



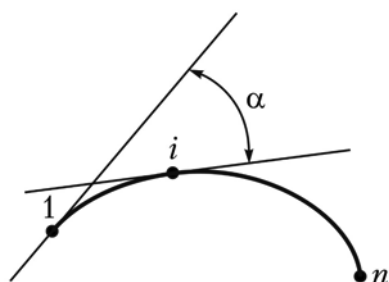
Другим известным примером подобных химических процессов является отверждение фенолформальдегидных смол.

## Персистентная длина –

минимальный отрезок цепи с постоянной кривизной, на протяжении которого положение конечной точки перестает зависеть от положения начальной. Количественная мера *гибкости* жесткоцепных полимеров.

**С физической точки зрения** персистентная длина – это минимальный отрезок цепи жесткоцепного полимера или цепи с постоянной кривизной, который может согнуться на  $180^\circ$ , за счет упругой деформации валентных углов и связей и (или) неравенства валентных углов химических связей (см. *Гибкость*).

**С математической точки зрения** более удобно следующее количественное определение этого параметра.



Построим касательные к началу цепи и в произвольно выбранной точке  $i$ . Косинус угла  $\alpha$  между касательными, усредненный по всем вариантам выбора нулевой точки, экспоненциально убывает при увеличении длины цепи  $l$  между точками 1 и  $i$ :

$$\overline{\cos \alpha(l)} = e^{-\frac{l}{l_p}},$$

где персистентная длина  $l_p$  – это длина участка цепи, на протяжении которого величина  $\cos \alpha$  уменьшается в  $e$  раз.

## Плавление полимеров –

фазовый переход первого рода, имеющий место при *температуре плавления* и сопровождающийся скачкообразным изменением первых производных энергии Гиббса (энтальпии, энтропии и объема). Характеризуется эндотермическим эффектом ( $\Delta H > 0$ , тепло поглощается) при возрастании энтропии ( $\Delta S > 0$ ). Плавление полимеров отличается ярко выраженный релаксационный характер.

При постоянном давлении плавление полимеров, как и любой самопроизвольный процесс, протекает с уменьшением энергии Гиббса

$$\Delta G_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{пл}} - T\Delta S_{\text{пл}} < 0, \quad (1)$$

причем наблюдается возрастание как энтальпии, так и энтропии:  $\Delta H_{\text{пл}} > 0$ ,  $\Delta S_{\text{пл}} > 0$ .

В общем случае, для кристаллической фазы энергию Гиббса записывают как

$$G_{\text{кр}} = G_{\text{кр}}^{\infty} + \sigma s + \gamma, \quad (2)$$

где  $G_{\text{кр}}^{\infty}$  – энергия Гиббса идеального кристалла,  $\sigma$  – поверхностная энергия,  $s$  – площадь поверхности,  $\gamma$  – дефектность кристалла.

Из уравнения (2) следует, что при прочих равных условиях кристаллическая фаза термодинамически тем более выгодна, чем меньше дефектность кристалла и его удельная поверхность, т.е. чем больше их размер. Идеальному варианту соответствует бесконечно большой бездефектный монокристалл.

Выразим изменение энергии Гиббса при плавлении реальной кристаллической фазы:

$$\Delta G_{\text{пл}} = G_{\text{р}} - G_{\text{кр}} = G_{\text{р}} - G_{\text{кр}}^{\infty} - \sigma s - \gamma = \Delta G_{\text{пл}}^{\infty} - \sigma s - \gamma = \Delta H_{\text{пл}}^{\infty} - T \Delta S_{\text{пл}}^{\infty} - \sigma s - \gamma,$$

где  $G_{\text{р}}$  – энергия Гиббса расплава полимера,  $\Delta G_{\text{пл}}^{\infty}, \Delta H_{\text{пл}}^{\infty}, \Delta S_{\text{пл}}^{\infty}$  – изменение энергии Гиббса, энтальпии и энтропии при плавлении идеального кристалла бесконечно больших размеров.

В точке плавления  $\Delta G_{\text{пл}} = 0$  и

$$\Delta H_{\text{пл}}^{\infty} - T_{\text{пл}} \Delta S_{\text{пл}}^{\infty} - \sigma s - \gamma = 0,$$

т.е.

$$T_{\text{пл}} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}^{\infty} - \sigma s - \gamma}{\Delta S_{\text{пл}}^{\infty}} = T_{\text{пл}}^{\infty} - \frac{\sigma s + \gamma}{\Delta S_{\text{пл}}^{\infty}} = T_{\text{пл}}^{\infty} \left( 1 - \frac{\sigma s + \gamma}{\Delta H_{\text{пл}}^{\infty}} \right), \quad (3)$$

где  $T_{\text{пл}}^{\infty} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}^{\infty}}{\Delta S_{\text{пл}}^{\infty}}$  – равновесная температура плавления, т.е. температура плавления

бездефектного бесконечно большого монокристалла.

Конкретизируем общее уравнение (3) для полимерных кристаллов. Продольные размеры ламелярных кристаллитов на 2 – 3 порядка превышают их толщину, поэтому наибольшая удельная поверхностная энергия  $\sigma_l$  приходится на плоскость, перпендикулярную оси макромолекулы. Пренебрегая поверхностной энергией на боковых торцах и избыточной объемной энергией, запишем уравнение (3) в виде

$$T_{\text{пл}} = T_{\text{пл}}^{\infty} \left( 1 - \frac{2\sigma_l}{\Delta H_{\text{пл}}^{\infty} L \rho} \right), \quad (4)$$

где  $L$  – толщина ламели, а  $\rho$  – плотность кристаллита.

Уравнения (3) и (4) свидетельствуют о том, что *температура плавления* реальных кристаллов, в общем случае, всегда ниже равновесной, зависящей лишь от энергии когезии и, следовательно, от химической структуры вещества. Наблюдаемая разница тем больше, чем больше удельная поверхность кристалла, т.е. удельная поверхностная энергия, и дефектность кристаллической фазы.

Низкомолекулярные вещества образуют, как правило, сравнительно крупные и совершенные кристаллы, для которых вклад поверхностных эффектов и объемной дефектности невелик. В связи с этим, их плавление наблюдается практически в точке со скачкообразным изменением удельного объема при температуре, мало отличающейся от равновесной температуры плавления (рис. 1а).

Для полукристаллического полимера плавление происходит в интервале температур, середину которого рассматривают как температуру плавления (рис. 1б). Это не означает нарушения термодинамического требования скачкообразности фазового перехода первого рода. Плавление каждого отдельного кристаллита происходит скачком, однако, полукристаллические полимеры характеризуются широким распределением кристаллитов по размерам и дефектности, следовательно, по локальным температурам плавления, что и обуславливает плавность перехода.

Отличительной особенностью плавления полимеров является ярко выраженный релаксационный характер процесса (см. *Фазовые превращения полимеров*).

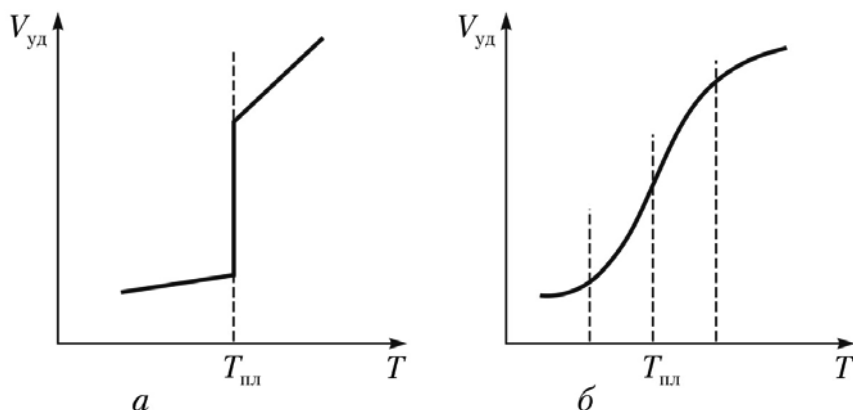


Рис. 1. Температурная зависимость удельного объема для низкомолекулярного кристалла (а) и полукристаллического полимера (б)

## Пластики –

класс полимерных материалов на основе аморфных или полукристаллических полимеров с температурами эксплуатации, не превышающими температуру стеклования или плавления.

Пластики или пластические массы (пластмассы) широко используют практически во всех областях техники в качестве конструкционных и функциональных материалов. Термин «пластические массы» появился в конце XIX в., когда были впервые изготовлены материалы на основе нитроцеллюлозы (1862–1865 гг.) и казеина (1897 г.).

В настоящее время ассортимент пластиков чрезвычайно многообразен. **По целевому назначению** различают:

- **пластики общего назначения** (для мало нагруженных деталей и температур эксплуатации не более 100°C на основе полиэтилена, полипропилена, полистирола, полиметилметакрилата и т.д.);
- **инженерные пластики** (для нагруженных деталей и температур эксплуатации до 200°C на основе полиэтилентерефталата, алифатических полиамидов и пр.);
- **суперинженерные пластики** (с температурами эксплуатации более 250°C на основе полисульфонов, полиимидов, ароматических полиамидов и т.д.).

**По типу полимерного компонента и по способу получения и переработки** пластические массы подразделяют на **термопласты** и **реактопласты**.

**Реактопласты** – пластические массы на основе реакционноспособных мономеров или олигомеров, которые при повышенных температурах и (или) в присутствии отвердителей образуют густосшитые стеклообразные полимеры.

По типу реакционноспособных исходных компонентов реактопласты делят на фенопласты на основе фенолоформальдегидных смол, аминопласты на основе мочевино- и меламиноформальдегидных смол, эпоксиласты на основе эпоксидных смол, имидопласты на основе олигоимидов или смесей имидообразующих мономеров и пр.

Конечные эксплуатационные свойства реактопластов определяются молекулярной массой исходных соединений, типом и количеством реакционноспособных групп, природой и концентрацией отвердителя, а также условиями их получения и переработки. Очевидно, что формирование густой сетки исключает переход реактопластов при нагревании в вязкотекучее состояние, в связи с чем данные материалы нельзя повторно переработать методами литья и экструзии.

Реактопласты сравнительно редко применяют как самостоятельные материалы. Как правило, их используют в качестве связующих при производстве армированных пластиков и композиционных материалов.

**Термопласты** – пластические массы, которые в отличие от реактопластов способны при нагревании обратимо переходить в вязкотекучее состояние.

Основой для производства термопластов служат аморфные (поликарбонаты, (мет)акрилаты, полистирол, полиуретаны и т.д.) и кристаллизующиеся полимеры (полиэтилентерефталат, алифатические и ароматические полиамиды, полиолефины и т.д.), а также широкий круг сополимеров, например, сополимер акрилонитрила, бутадиена и стирола (АБС-пластик). Верхней предельной температурой эксплуатации термопластов является температура плавления для полукристаллических полимеров и температура стеклования для аморфных.

Основное требование к термопластам как к конструкционным материалам – сочетание высокой прочности и пластичности. Эта комбинация свойств обеспечивает уникальный параметр данного класса материалов, а, именно, высокую *ударную прочность* или *ударную вязкость*.

Ударная прочность характеризует способность материала поглощать и (или) рассеивать механическую энергию в процессе деформации и (или) разрушения при ударных, практически мгновенных механических воздействиях. Ударную прочность оценивают как работу до разрыва или разрушения материала при ударной нагрузке, отнесенной к площади сечения в месте приложения нагрузки, и выражают в кДж/м<sup>2</sup>.

Для термопластов на основе полукристаллических полимеров требуемый комплекс эксплуатационных свойств достигают за счет сочетания кристаллической (прочной) и аморфной (эластичной) фаз в материале. Варьирование степени кристалличности, размеров кристаллитов и морфологии кристаллической фазы позволяет в широких пределах модифицировать прочностные характеристики пластика. Эластичность аморфной фазы зависит от того, в каком физическом состоянии (стеклообразном или высокоэластическом) она находится при температуре эксплуатации. Наиболее широкое применение термопласты находят при температурах выше температуры стеклования полимера, когда аморфная составляющая существует в высокоэластическом состоянии.

Термопласты на основе аморфных полимеров наряду с высокими конструкционными свойствами обладают и ценным функциональным свойством – прозрачностью. Ярким примером такого сочетания конструкционных и функциональных свойств служат поликарбонаты (ударная прочность от 30 до 80 кДж/м<sup>2</sup> и светопропускание до 85%) и полиметилметакрилат (ударная прочность от 25 до 60 кДж/м<sup>2</sup> и светопропускание до 92%). Эти материалы находят применение для остекления автомобильного, железнодорожного и авиатранспорта.

Термопласты перерабатывают методами экструзии, литья и пневмоформования при производстве широкого ассортимента изделий, таких как листы, трубы, различного вида профили и пр.



## Пластификация –

метод физико-химической модификации за счет введения в полимер пластификаторов – низкомолекулярных жидкостей, обладающих хорошим сродством к данному полимеру.

Механический отклик аморфных полимеров на приложенное воздействие определяется соотношением температуры эксплуатации  $T_{\text{экс}}$  и температур хрупкости  $T_{\text{хр}}$ , стеклования  $T_{\text{с}}$  и текучести  $T_{\text{т}}$ .

Если  $T_{\text{экс}} < T_{\text{хр}}$ , полимер ведет себя как хрупкое стеклообразное тело. В этой области температур для полимеров потерян комплекс свойств (в первую очередь пластичность), выгодно отличающий их от низкомолекулярных стеклообразных материалов. В связи с этим ниже температуры хрупкости полимеры не представляют интереса с потребительской точки зрения.

Когда  $T_{\text{хр}} < T_{\text{экс}} < T_{\text{с}}$ , деформация аморфных полимеров протекает по механизму *вынужденной эластичности*. Это определяет наиболее ценную черту полимерных стекол, а именно их высокую пластичность.

Если  $T_{\text{с}} < T_{\text{экс}} < T_{\text{т}}$ , аморфный полимер находится в высокоэластическом состоянии и обладает способностью к большим обратимым деформациям, что является неотъемлемой потребительской характеристикой каучуков.

При температуре текучести  $T_{\text{т}}$  аморфный полимер переходит в вязкотекучее состояние, которое используют в основном для переработки полимеров.

В большинстве случаев одновременное понижение температур хрупкости, стеклования и текучести положительно влияет на потребительские качества полимерных материалов. Этому результата достигают пластификацией путем введения в материал низкомолекулярных жидкостей – пластификаторов, обладающих хорошим сродством к данному полимеру. При этом пластификатор должен обладать низкой летучестью и малыми коэффициентами диффузии в полимерной матрице. Типичными пластификаторами для промышленных полимеров являются дибутилфталат, диоктилфталат, трикрезилфосфат и т.п. Для гидрофильных полимеров эффективным пластификатором служит вода. Например, поглощение паров воды из воздуха приводит к понижению  $T_{\text{с}}$  алифатических полиамидов и размягчению материала.

Количественно эффективность действия пластификатора оценивают, используя правила Каргина-Малинского:

### **правило мольных долей**

(для пары «полярный полимер – полярный пластификатор»)

$$\Delta T_{\text{с}} = kn,$$

### **правило объемных долей**

(для пары «неполярный полимер – неполярный пластификатор»)

$$\Delta T_{\text{с}} = k'\varphi,$$

где  $\Delta T_{\text{с}}$  – разность температур стеклования исходного и пластифицированного полимера;  $n$  – мольная доля пластификатора;  $\varphi$  – объемная доля пластификатора;  $k$  и  $k'$  – коэффициенты, характерные для данной системы «полимер–пластификатор».

На практике характер влияния концентрации пластификатора на понижение температуры стеклования определяется совместимостью полимера и пластификатора. В случае ограниченной совместимости по мере повышения концентрации пластификатора температура стеклования полимера достигает своего стационарного

значения, и при дальнейшем увеличении содержания пластификатора температура стеклования пластифицированного материала не изменяется. Для систем «полимер-пластификатор», характеризующихся неограниченной совместимостью компонентов, температура стеклования понижается до температуры стеклования пластификатора.

В общем случае для аморфных линейных полимеров пластификация приводит к понижению как температуры стеклования, так и температуры текучести.

Наиболее эффективна пластификация сшитых каучуков. Для этих материалов *высокоэластичность* проявляется в области температур между температурой стеклования и температурой термического разложения материала. Введение пластификаторов уменьшает лишь температуру стеклования полимера, расширяя тем самым температурный интервал эксплуатации каучука.

## Пластические массы –

см. *Пластики*.

## Повторяющееся звено –

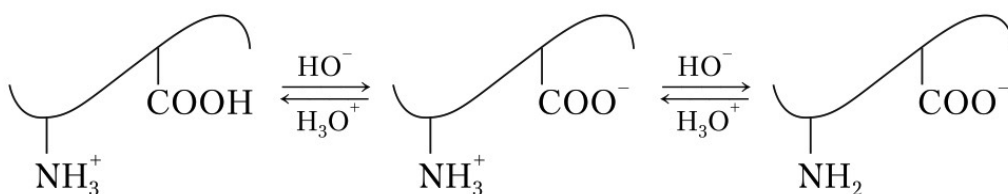
наименьшее составное звено, повторением которого может быть описана химическая структура *макромолекулы*.

## Полиамфолиты –

*полиэлектролиты*, которые могут как отщеплять, так и принимать  $H^+$  в водном растворе. Полиамфолиты представляют собой сополимеры, состоящие из кислотных и основных звеньев. Примером природных полиамфолитов служат белки.

Полиамфолиты, макромолекулы которых содержат как кислотные, так и основные группы, могут вести себя либо как *поликислоты*, либо как *полиоснования* в зависимости от pH среды. Им присущи как все свойства линейных *полиэлектролитов*, так и ряд специфических свойств, обусловленных наличием в макроцепи ионогенных групп различной химической природы.

Рассмотрим поведение полиамфолита, макромолекулы которого содержат слабо диссоциирующие карбоксильные  $-COOH$  группы и аминогруппы  $-NH_2$  группы:



В кислой среде (сдвиг равновесия влево) диссоциация кислотных групп макромолекулы полиамфолита в значительной мере подавлена. В результате диссоциации основных групп макромолекула приобретает положительный заряд и ведет себя как поликатион. В щелочной среде (сдвиг равновесия вправо) картина обратная – диссоциируют главным образом кислотные группы, макромолекула приобретает отрицательный заряд и проявляет свойства полианиона. В промежуточной области макромолекулы представляют собой биполярные ионы.

Значение pH раствора, при котором средний суммарный заряд амфолита равен нулю, называется *изоэлектрической точкой* (ИЭТ или pI). Ниже ИЭТ средний заряд

молекул амфолита положителен, а выше ИЭТ – отрицателен. Величина ИЭТ не зависит от концентрации полиамфолита и является для него константой.

Значение ИЭТ определяют прямыми электрокинетическими методами, например, электрофорезом либо косвенными методами, основанными на том, что в изоэлектрической точке молекула полиамфолита электронейтральна и максимальна свернута из-за взаимного притяжения присутствующих в равном количестве противоположно заряженных групп. Зависимость осмотического давления и вязкости растворов, а также растворимости полиамфолитов от pH в изоэлектрической точке проходят через минимум.

Значение pH водного раствора полиамфолита в отсутствии посторонних ионов, которое определяется только диссоциацией собственных ионогенных групп, называется *изоионной точкой* (ИИТ или pS). В отличие от ИЭТ значение изоионной точки зависит от концентрации раствора полиамфолита.

---

Значения изоэлектрической и изоионной точек равны между собой ( $pI = pS$ ) только тогда, когда оба эти параметра равны 7. Если  $pS > 7$  ( $[OH^-] > [H^+]$ ), то в изоионной точке макромолекулы полиамфолита заряжены положительно. Для перехода в изоэлектрическую точку необходима нейтрализация избыточного положительного заряда путем сдвига pH в щелочную область, т.е.  $pS < pI$ . Если  $pS < 7$  ( $[OH^-] < [H^+]$ ), полиамфолит заряжен отрицательно, и ситуация обратна –  $pS > pI$ .

---

Как изоэлектрическая, так и изоионная точки раствора полиамфолита чувствительны к присутствию неорганических солей, ионы которых могут избирательно сорбироваться на макроцепях. Если полиамфолит сорбирует одинаковое количество анионов и катионов солей, то положение изоточек не меняется. Преимущественное связывание катиона или аниона соли приводит к смещению ИЭТ и ИИТ, причем изоионная и изоэлектрическая точки смещаются по шкале pH в противоположные стороны.

---

Рассмотрим в качестве примера случай преимущественного связывания анионов макромолекулами полиамфолита. Последние приобретают при этом нескомпенсированный отрицательный заряд. Для того, чтобы средний суммарный заряд макромолекулы вновь стал равным нулю, ей нужно дополнительно сообщить некоторый положительный заряд, что достигается подкислением раствора. Следовательно, ИЭТ сместится в кислую область. Напротив, если рассматривать соотношение только  $H^+$  и  $OH^-$  ионов в растворе, то избыточная адсорбция анионов обычно сопровождается вытеснением из клубка в раствор части гидроксид-ионов. Таким образом, собственный pH раствора полиамфолита, т.е. ИИТ сместится в щелочную область. Аналогичные рассуждения можно привести для случая преимущественного связывания катионов. В этом случае ИЭТ смещается в щелочную, а ИИТ – в кислую область.

---

## Поликислоты –

*полиэлектролиты*, которые диссоциируют с образованием отрицательно заряженного полианиона и ионов  $H^+$  ( $H_3O^+$ ). К слабым поликислотам относят полиакриловую и полиметакриловую кислоты, полиглутаминовую кислоту, а к сильным – поливинилсульфоновую и полистиролсульфоновую кислоты.

## Поликонденсация –

механизм ступенчатого синтеза полимеров (см. *Синтез полимеров*), при котором рост цепи происходит в результате химического взаимодействия функциональных групп мономеров и  $n$ -меров с выделением низкомолекулярных продуктов.

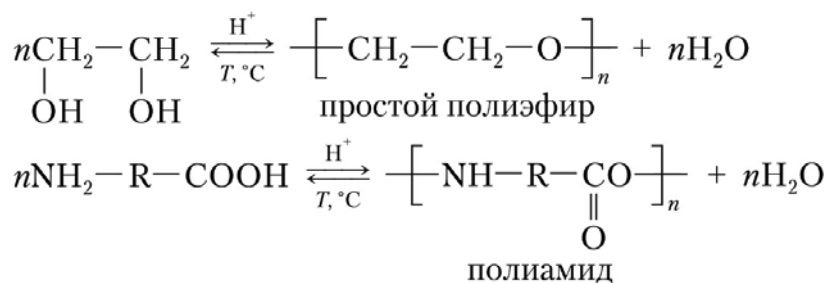
В реакциях поликонденсации способны участвовать мономеры, содержащие не менее двух функциональных групп.

**Линейная поликонденсация** (поликонденсация бифункциональных мономеров) приводит к получению линейных полимеров. При использовании мономеров, содержащих более двух реакционноспособных функциональных групп (**трехмерная поликонденсация**), образуются разветвленные и сшитые (сетчатые) полимеры.

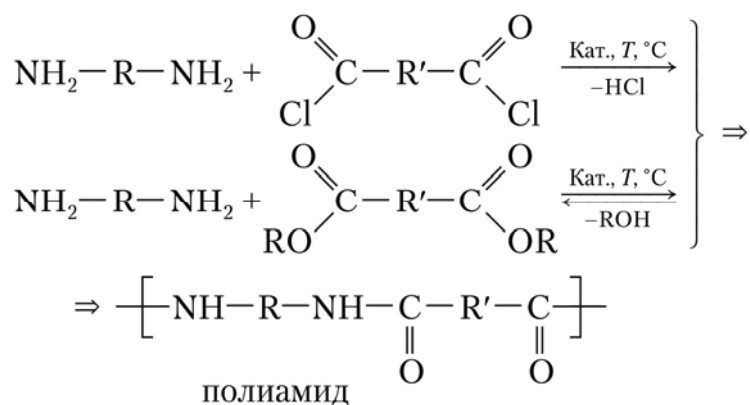
Бифункциональные мономеры делят на следующие основные классы.

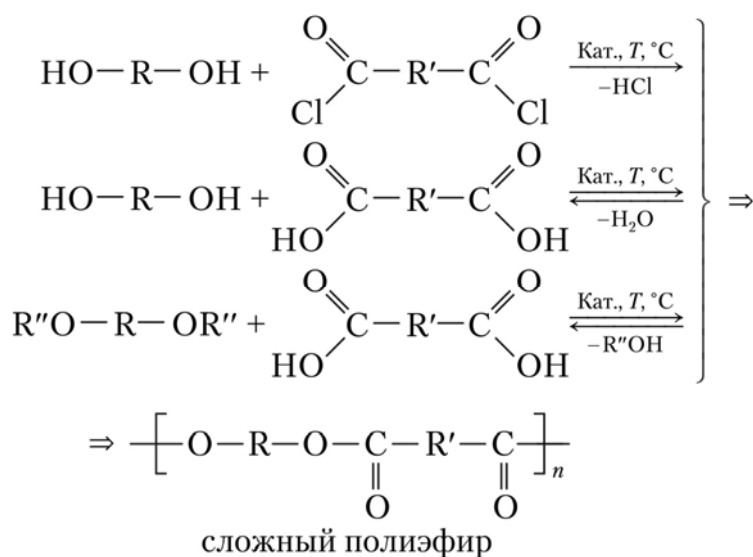
1. Мономеры, содержащие одинаковые функциональные группы, не способные в условиях данной реакции взаимодействовать между собой (диамины  $\text{NH}_2\text{--R--NH}_2$ , дикарбоновые кислоты  $\text{HOOC--R--COOH}$  и их производные).
2. Мономеры, содержащие различные функциональные группы, способные взаимодействовать друг с другом (оксикислоты  $\text{HO--R--COOH}$ , аминокислоты  $\text{H}_2\text{N--R--COOH}$ ).
3. Мономеры, содержащие одинаковые и способные взаимодействовать друг с другом функциональные группы (гликоли  $\text{HO--R--OH}$ ).

В соответствии с указанной классификацией мономеров различают: **гомополиконденсацию**, в которой участвует только один мономер из 2-й или 3-й группы. Примерами этих реакций могут служить реакции синтеза простых полиэфиров и полиамидов:



**гетерополиконденсацию**, в которой участвуют два мономера из 1-й группы, перекрестно реагирующие друг с другом. Примерами этого типа поликонденсации являются реакции синтеза смешанных полиамидов и сложных полиэфиров:



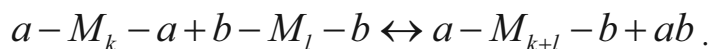


Отметим, что при гомо- и гетерополиконденсации образуются гомополимеры, состоящие из повторяющихся звеньев одного типа.

К более сложным вариантам процесса относят:  
**сополиконденсацию**, в которой участвуют два или более мономеров, каждый из которых способен реагировать как сам с собой, так и с другими мономерами. В этом случае макромолекулы состоят из повторяющихся звеньев нескольких типов.  
**интерсополиконденсацию**, в которой участвуют три мономера, причем два из них между собой не реагируют, но способны взаимодействовать с третьим – интермономером. В этом случае образуется сополимер, в котором звенья интермономера строго чередуются со звеньями сомономеров.

В общем случае поликонденсация является равновесным обратимым процессом, для которого характерны **два типа равновесий**:

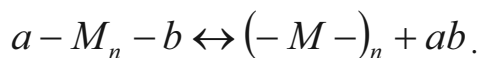
**1. равновесие между линейным продуктом поликонденсации и выделяющимся в результате реакции низкомолекулярным веществом**, характеризуемое константой равновесия  $K_{\text{рав}} \approx 10 \div 100$ :



Это равновесие устанавливается уже при сравнительно небольших степенях превращения. Для получения полимера высокой молекулярной массы необходимо постоянное удаление образующегося низкомолекулярного продукта.

Если при поликонденсации выделяется газообразный продукт, способный спонтанно покидать систему, процесс приобретает неравновесный характер (неравновесная или необратимая поликонденсация с  $K_{\text{рав}} \geq 10^3$ ). Типичным примером неравновесной поликонденсации служат реакции диаминов с хлорангидридами дикарбоновых кислот, приводящие к получению полиамидов. При этом реакции, обратные росту, практически не наблюдаются, а степень превращения функциональных групп и молекулярная масса получаемого полимера определяются не термодинамическими, а кинетическими факторами.

**2. равновесие между линейными и циклическими продуктами поликонденсации,** характеризуемое константой равновесия  $K'_{\text{рав}}$ :



Величина  $K'_{\text{рав}}$  зависит от разности термодинамических потенциалов линейных и циклических продуктов:  $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = RT \ln K'_{\text{рав}}$ . Для образования каждого из возможных циклических продуктов характерна своя константа равновесия, величина которой обратно пропорциональна концентрации мономера.

Линейная поликонденсация – бимолекулярная реакция. Если циклизация мономолекулярна, при разбавлении системы относительное содержание циклических соединений возрастает, а увеличение концентрации мономера благоприятствует образованию линейного продукта. В случае бимолекулярной циклизации изменение концентрации мономера не влияет на выход циклических продуктов.

Наибольшей термодинамической устойчивостью обладают пяти- и шестичленные циклы, для которых энергия раскрытия цикла  $\Delta G^0$  максимальна и положительна. Для других циклов эта величина отрицательна, поэтому в качестве главного продукта поликонденсации прочих бифункциональных соединений получается линейный полимер. Для соединений с числом атомов более 20 вероятность циклизации определяется отношением вероятностей соударений концевых функциональных групп одной и той же макромолекулы и соударений концевых групп, принадлежащих разным макромолекулам. Вероятность образования больших циклов очень мала и убывает с увеличением размера цикла. При повышении температуры поликонденсации выход циклических продуктов, как правило, возрастает.

При анализе **кинетики поликонденсации** вводят следующие допущения:

1. активность реагирующих групп не зависит от степени полимеризации макромолекулы (принцип Флори);
2. реакционная способность данной функциональной группы бифункционального мономера не зависит от того, прореагировала ли другая функциональная группа;
3. вязкость системы не влияет на скорость реакции.

Если мономеры взяты в эквимольных количествах, т.е. концентрация реакционноспособных функциональных групп  $a$  и  $b$  равны ( $C_a = C_b = C$ ), то для необратимой поликонденсации и начальной стадии обратимой поликонденсации, когда обратной реакцией можно пренебречь, уменьшение концентрации функциональных групп записывают как:

$$-\frac{dC_a}{dt} = -\frac{dC_b}{dt} = kC_a C_b = kC^2,$$

где  $k$  – кинетическая константа скорости реакции.

После интегрирования получаем:

$$ktC_0 = \frac{q}{1-q},$$

где  $q = \frac{C_0 - C_t}{C_0}$  – глубина превращения или степень конверсии,  $C_0$  и  $C_t$  – начальная и текущая концентрации функциональных групп.

Для большинства случаев необратимой поликонденсации характерны высокие скорости ( $k$  до  $10^5$  л/моль·с) и низкие значения энергии активации (8 – 40 кДж/моль). Как правило, эти процессы сильно экзотермичны.

Среднечисловая степень полимеризации  $\overline{P}_n$  описывается уравнением:

$$\overline{P}_n = \frac{C_0}{C} = \frac{1}{1-q} = 1 + kC_0t. \quad (1)$$

Согласно этому уравнению, степень полимеризации линейно возрастает с увеличением времени реакции и обратно пропорциональна величине  $(1-q)$ . Для поликонденсации образование высокомолекулярных продуктов наблюдается только при  $q \rightarrow 1$ . При меньших степенях конверсии образуются олигомерные вещества (в отличие от цепной полимеризации, когда высокомолекулярные продукты могут образоваться уже при малой глубине превращения).

В соответствии с уравнением (1) при линейной неравновесной поликонденсации предельное значение степени полимеризации должно теоретически бесконечно увеличиваться с ростом  $q$ . Однако практически достичь степени полимеризации, превышающей  $10^3$ , очень трудно. Одна из причин этого – отклонение от строгой стехиометрии реагирующих функциональных групп из-за присутствия в исходной реакционной смеси моnofункциональных примесей и(или) их образования в результате протекания побочных реакций, например, типа:  $\text{HOOC-R-COOH} \rightarrow \text{HR-COOH} + \text{CO}_2$ . Очевидно, что моnofункциональные вещества, присоединяясь к концу растущей цепи, останавливают ее дальнейший рост, т.е. приводят к обрыву цепи. В некоторых случаях небольшие количества моnofункциональных соединений (т.н. стабилизаторов молекулярных масс) специально вводят в полимеризационную систему для регулирования молекулярной массы образующихся полимеров.

Если стехиометрия не соблюдается, например  $C_a < C_b$ , выражение для степени полимеризации записывают в виде:

$$\overline{P}_n = \frac{1+r}{1+r-2rq},$$

где  $r = \frac{C_a}{C_b} < 1$  – отношение исходных концентраций функциональных групп.

При использовании стабилизаторов молекулярных масс  $r = \frac{C_a}{C_b + C_x}$ , где  $C_x$  – концентрация стабилизатора.

Для обратимой равновесной поликонденсации предельная в данных условиях молекулярная масса определяется термодинамическими факторами, т.е. величиной константы равновесия  $K_{\text{рав}}$  и равновесной концентрацией низкомолекулярного

продукта  $C_{ab}$ : 
$$\overline{P}_n = \sqrt{\frac{K_{\text{рав}}}{C_{ab}}}.$$

При трехмерной поликонденсации, т.е. поликонденсации мономеров, содержащих более двух реакционноспособных функциональных групп, образуются разветвленные и сшитые (сетчатые) полимеры. Типичными примерами таких процессов являются получение фенол-формальдегидных смол и эпоксидов.

Характерным признаком трехмерной поликонденсации является гелеобразование, которое наблюдается при определенной степени превращения, зависящей от условий реакции. Полимерный гель нерастворим, поскольку он представляет собой химически связанную сетчатую структуру макроскопических размеров. При приближении к гель-точке вязкость системы резко возрастает, после достижения гель-точки реакционная масса теряет текучесть, и при завершении реакции получают твердый и неплавкий материал.

## Полимераналогичные превращения –

химические реакции боковых групп макромолекул, протекающие без изменения строения скелетной цепи и степени полимеризации.

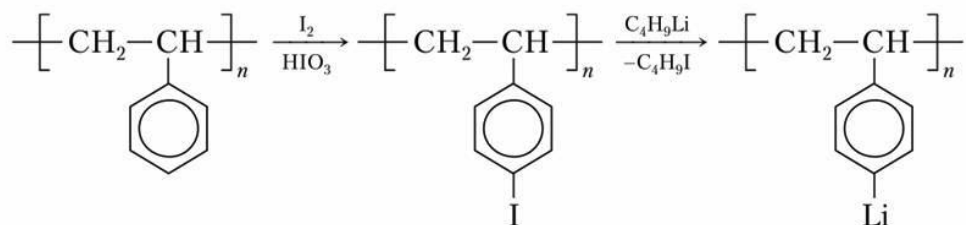
Термин “полимераналогичные реакции” введен в 1934 г. немецким химиком Г. Штаудингером для обозначения химических превращений полимера, протекающих без изменения степени полимеризации.

### Основные направления использования полимераналогичных превращений.

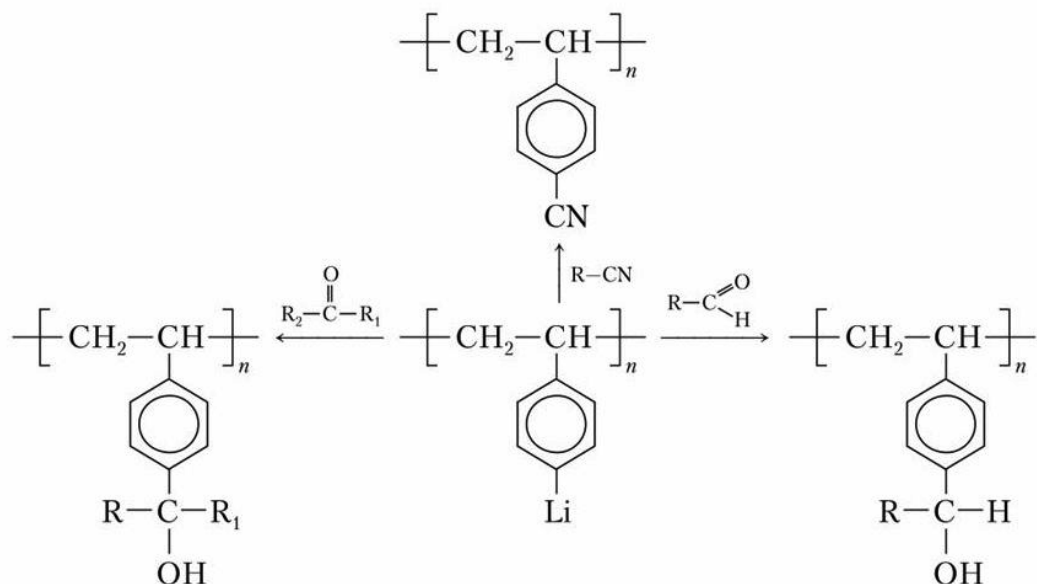
#### 1. Химическая модификация полимеров с целью устранения нежелательных или придания требуемых конструкционных и функциональных свойств.

Классическим примером такой модификации является производство разнообразных производных целлюлозы – ацетилцеллюлоза, нитроцеллюлоза, карбоксиметилцеллюлоза, вискоза и т. д.

Весьма распространенным приемом химической модификации полимеров является введение реакционноспособных функциональных групп, не содержащихся в исходном полимере. Например, металлизирование полистирола по схеме:



позволяет получить широкую гамму новых продуктов:

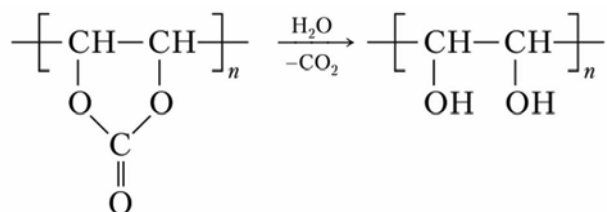




## 2. Получение полимеров, которые не могут быть синтезированы непосредственно из мономеров.

Наиболее ярким примером этого аспекта полимераналогичных превращений является получение поливинилового спирта гидролизом поливинилацетата. Прямой полимеризацией поливиниловый спирт не может быть синтезирован, т.к. соответствующий мономер – виниловый спирт не удастся выделить вследствие спонтанной изомеризации в альдегидную форму.

Полигидроксиметилен, использующийся в качестве добавок к волокнам для увеличения их гидрофильности, также может быть получен лишь полимераналогичной реакцией, а, именно, гидролизом поливинилкарбоната:



К полимераналогичным превращениям относят также широко распространенные реакции хлорирования полиэтилена. В результате получают хлорированные продукты с повышенной смачиваемостью, растворимостью и адгезией к различным поверхностям. При этом нарушается регулярность строения макромолекул исходного полиэтилена, что полностью исключает кристаллизацию материала. Это позволяет использовать хлорированный полиэтилен как прекурсор для производства полиэтиленового каучука. В этом случае сшивание макромолекул проводят путем обработки хлорированного полиэтилена оксидом цинка (бессерная вулканизация).

## Полимеризационно-деполимеризационное равновесие –

см. Полимеризация.

## Полимеризация –

цепной механизм *синтеза полимеров*, при котором рост *макромолекулы* происходит в результате последовательного присоединения молекул *мономера* к активному центру, локализованному на конце растущей цепи:  $\sim M_n^* + M \rightarrow \sim M_{n+1}^*$ , где  $\sim M_n^*$  и  $\sim M_{n+1}^*$  – растущие макромолекулярные цепи со степенями полимеризации  $n$  и  $n+1$ , соответственно;  $(*)$  – активный центр на конце цепи;  $M$  – молекула мономера.

В зависимости от природы активного центра на конце растущей цепи полимеризацию делят на *радикальную* и ионную, которая, в свою очередь, включает *катионную* и *анионную полимеризацию*. Различают также *координационно-ионную полимеризацию*, при которой элементарному акту процесса предшествует образование координационного комплекса между активным центром и молекулой мономера. Данный тип полимеризации используют для получения стереорегулярных полимеров.

Химические реакции и кинетика процесса специфичны для того иного вида полимеризации. В связи с этим рассмотрим здесь лишь общие закономерности этого типа синтеза полимеров.

В реакции полимеризации вступают мономеры, содержащие кратные связи ( $C=C$ ,  $C\equiv C$ ,  $C=O$ ,  $C\equiv N$ ) и циклические структуры (например, окись этилена и  $\epsilon$ -капролактан). В этом случае цепной механизм процесса определяется раскрытием кратных связей и циклов.

Полимеризация включает стадии инициирования, роста, обрыва и передачи цепи. Из них первые две стадии являются обязательными, тогда как две последние могут и не наблюдаться. Примером такой ситуации служит, например, анионная полимеризация.

В подавляющем большинстве случаев при полимеризации изменение энтропии отрицательно. Причиной этого эффекта, в первую очередь, является потеря молекулами мономеров поступательных степеней свободы при включении в полимерную цепь. Исключением из этого правила служит полимеризация с раскрытием цикла.

Термодинамическая возможность полимеризации определяется отрицательным изменением энергии Гиббса:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0. \quad (1)$$

С учетом отмеченного выше снижения энтропии ( $\Delta S < 0$ ), условием протекания полимеризации является значительный экзотермический эффект ( $\Delta H < 0$ ), причем  $|\Delta H| > |T\Delta S|$ .

Тепловой эффект полимеризации ( $Q = -\Delta H$ ) определяется изменением внутренней энергии системы при данном химическом превращении в результате раскрытия одних химических связей и образования других. Так, например, при полимеризации по двойной  $C=C$  связи данная связь раскрывается с образованием двух одинарных связей. При постоянном давлении тепловой эффект этого превращения записывают как

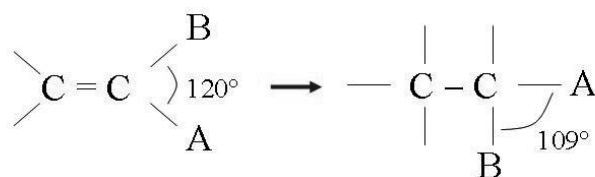
$$Q = 2E_{\text{од}} - E_{\text{дв}}, \quad (2)$$

где  $E_{\text{од}}$  и  $E_{\text{дв}}$  – энергии диссоциации одинарной и двойной связей, соответственно.

С теоретической величиной, рассчитанной по уравнению (2), сопоставим тепловой эффект полимеризации этилена  $Q = 94.3$  кДж/моль  $\sim Q_{\text{теор}}$ .

Для других мономеров, полимеризация которых протекает с раскрытием двойной углерод-углеродной связи, отклонение величины теплового эффекта от теоретического значения обусловлена следующими факторами.

В молекуле мономера угол между заместителями А и В составляет  $120^\circ$ . При полимеризации образуется тетраэдрический атом углерода, что приводит к сближению данных заместителей. Возникающие стерические затруднения снижают энергию



диссоциации одинарной  $C-C$  связи на величину  $E_{\text{ст}}$ , уменьшая тем самым тепловой эффект полимеризации. Так, например, для изобутилена величина теплового эффекта составляет 54.5 кДж/моль.

Ряд мономеров, например, стирол и акрилонитрил характеризуются избыточной энергией сопряжения  $E_{\text{с}}$ . При полимеризации эта избыточная энергия теряется, что приводит к снижению теплового эффекта реакции. Так для стирола эта величина равняется 75.8 кДж/моль.

Наибольшее снижение теплового эффекта наблюдается в случаях, когда имеют место оба указанных эффекта, например, при полимеризации  $\alpha$ -метилстирола. Для

этого мономера характерна чрезвычайно низкое значение данного параметра (33.5 кДж/моль).

С учетом вышеизложенного выражение (2) для оценки теплового эффекта полимеризации записывают в виде

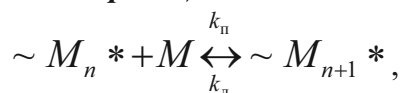
$$Q = (2E_{\text{од}} - E_{\text{ст}}) - (E_{\text{дв}} + E_{\text{с}}). \quad (3)$$

В некоторых случаях взаимодействие заместителей и С=С связи приводит к уменьшению плотности электронов на двойной связи и снижению энергии ее диссоциации. В результате, наблюдается увеличение теплового эффекта полимеризации, например, для тетрафторэтилена (172 кДж/моль), винилиденфторида (147 кДж/моль), винилхлорида (130 кДж/моль) и т.п.

При полимеризации мономеров с раскрытием двойной связи углерод-гетероатом (например, С=О связи) закономерности изменения теплового эффекта те же, но его абсолютные величины меньше.

При полимеризации с раскрытием цикла природа связей не меняется. Тепловой эффект реакции определяется напряженностью цикла, т.е. разностью внутренних энергий цикла и линейной структуры, которая зависит от его размеров. Напряженность малых трех- и четырехчленных циклов максимальна, что приводит к высоким величинам теплового эффекта при их полимеризации. Увеличение размера цикла до шестичленного приводит к резкому снижению теплоты полимеризации практически до нуля. При увеличении размера цикла до девятичленного теплота полимеризации повышается и достигает максимального значения. Дальнейшее увеличение размера циклов до двенадцатичленных и более сопровождается снижением теплового эффекта полимеризации.

Обратимость реакций полимеризации описывают в терминах *полимеризационно-деполимеризационного равновесия*:



где  $k_p$  – кинетическая константа цепной полимеризации, элементарный акт которой включает присоединения молекулы мономера к концу цепи,  $k_d$  – кинетическая константа цепной деполимеризации, для которой элементарным актом является отщепления мономерного звена от конца полимерной цепи с регенерацией молекулы мономера.

Кинетическим условием полимеризационно-деполимеризационного равновесия является равенство скоростей полимеризации и деполимеризации. Отсюда при достаточно большой молекулярной массе полимера получаем для константы равновесия  $K_{\text{рав}}$ :

$$K_{\text{рав}} = \frac{k_p}{k_d} = \frac{1}{[M]_{\text{рав}}}, \quad (4)$$

где  $[M]_{\text{рав}}$  – равновесная концентрация мономера, т.е. концентрация мономера, соответствующая установлению равновесия.

Из выражения (4) следует, что при данной температуре полимеризация идет лишь при концентрации мономера, превышающей равновесную. Истощение мономера в ходе полимеризации означает снижение его концентрации в полимеризационной системе, и при достижении  $[M]_{\text{рав}}$  полимеризация прекращается вследствие установления равновесия. Очевидно, что чем выше величина  $[M]_{\text{рав}}$ , тем ниже выход полимера. Отметим, что равновесная концентрация мономера определяется только

термодинамическими характеристиками системы и не зависит от конкретного механизма процесса.

Рассмотрим закономерности установления полимеризационно-деполимеризационного равновесия с иной точки зрения. Очевидно, что условием самопроизвольного протекания полимеризации является отрицательное изменение энергии Гиббса (выражение (1)). Как отмечено выше, в большинстве случаев при полимеризации  $\Delta S < 0$  и  $\Delta H < 0$ . По мере увеличения температуры  $\Delta G$  увеличивается, и при определенной температуре, называемой *верхней предельной температурой полимеризации*  $T_{\text{пр}}^{\text{в}}$ , в системе устанавливается равновесие ( $\Delta G = 0$ ).

В этом случае полимеризация возможна лишь при  $T < T_{\text{пр}}^{\text{в}}$ , а при  $T > T_{\text{пр}}^{\text{в}}$  выгодна деполимеризация. Для виниловых и (мет)акриловых мономеров выполняется следующая корреляция: чем выше теплота полимеризации, тем выше верхняя критическая температура полимеризации.

Если при полимеризации  $\Delta S > 0$  и  $\Delta H > 0$  (например, для серы и селена),  $\Delta G$  увеличивается по мере снижения температуры. В результате, полимеризационно-деполимеризационное равновесие устанавливается при нижней предельной температуре полимеризации  $T_{\text{пр}}^{\text{н}}$ . Для таких систем полимеризация протекает при  $T > T_{\text{пр}}^{\text{н}}$ , а при  $T < T_{\text{пр}}^{\text{н}}$  идет деполимеризация.

Изменение изобарно-изотермического потенциала полимеризации связано с константой полимеризационно-деполимеризационного равновесия уравнением:

$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K_{\text{рав}}$ , где  $\Delta G^0$  – разность изобарно-изотермических потенциалов мономера и полимера в стандартных состояниях.

При равновесии  $\Delta G = 0$ , следовательно  $\Delta G^0 = -RT \ln K_{\text{рав}}$ .

С учетом выражения (4) получаем

$$\Delta G^0 = RT \ln [M]_{\text{рав}}$$

или

$$\Delta H^0 - T\Delta S^0 = RT \ln [M]_{\text{рав}}.$$

Отсюда следует, что

$$T_{\text{рав}} = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0 + R \ln [M]_{\text{рав}}}; \quad [M]_{\text{рав}} = \exp \left( \frac{\Delta H^0}{RT_{\text{рав}}} - \frac{\Delta S^0}{R} \right). \quad (5)$$

Из уравнений (5) вытекает следующая взаимосвязь между параметрами  $T_{\text{рав}}$  и  $[M]_{\text{рав}}$ . При данной температуре полимеризация приходит в равновесие при достижении равновесной концентрации мономера. Для данной концентрации мономера существует температура, при которой в системе устанавливается равновесие.

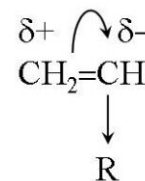
Из уравнений (5) также следует, что характер изменения  $[M]_{\text{рав}}$  с температурой определяется только знаком теплового эффекта полимеризации и не зависит от знака изменения энтропии полимеризации. При  $\Delta H^0 < 0$  равновесная концентрация мономера увеличивается с ростом температуры. При  $\Delta H^0 > 0$  наблюдается противоположный эффект.

## Полимеризация анионная –

разновидность ионной полимеризации, цепной процесс *синтеза полимеров*, в котором активными центрами на концах растущих макромолекул являются анионы.

В анионную полимеризацию вступают *мономеры*

1. с электроноакцепторными заместителями у двойной C=C связи, например, нитроэтилен, (мет)акрилонитрил, стирол, (мет)акрилаты и пр.;
2. карбонилсодержащие соединения по связи C=O, в первую очередь, формальдегид;
3. гетероциклические соединения с раскрытием цикла – оксиды олефинов, лактоны и лактамы.

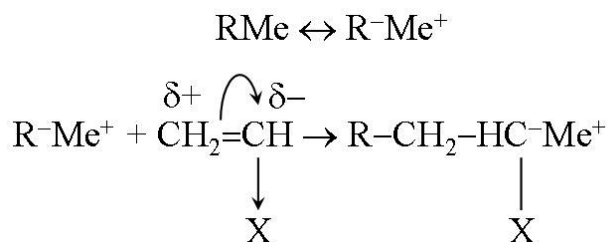


Анионная полимеризация включает следующие *элементарные стадии: инициирование и рост цепи*.

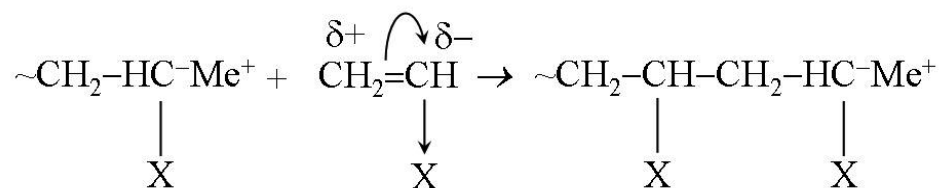
Как и в катионной полимеризации, инициаторы анионной полимеризации часто обозначают взаимозаменяемым термином – катализаторы.

Инициаторами (катализаторами) анионной полимеризации служат электронодонорные соединения. К первой группе инициаторов относят металлалкилы, алкоксиды и амиды щелочных металлов. Типичным представителем этой группы является бутиллитий. Вторая группа включает щелочные металлы и их растворы в жидком аммиаке.

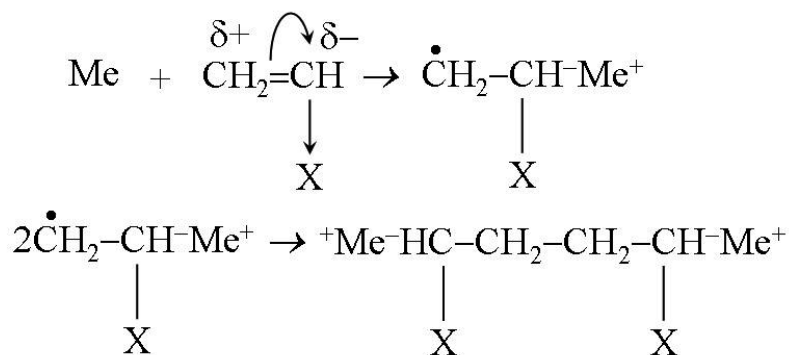
Ниже представлен механизм *инициирования* анионной полимеризации под действием металлалкила.



Последующий *рост цепи* идет путем последовательного присоединения молекул мономера к макроаниону:



При использовании в качестве катализаторов щелочных металлов инициирование протекает по механизму переноса электрона от металла на молекулу мономера. В результате образуются анион-радикалы, последующая рекомбинация которых приводит к образованию дианионов. Таким образом появляются активные частицы, у которых реакционноспособны оба конца:



Для анионной полимеризации характерна чрезвычайно малая вероятность протекания реакций **ограничения роста цепи**. Даже после исчерпания всего мономера в реакционной массе сохраняются активные карбанионы – «**живые цепи**», число которых в идеальном случае равно числу молекул катализатора.

В простейшем варианте скорость полимеризации на «живых цепях»

$V_p$  описывают следующим соотношением:

$$V_p = k_p [M][I_0],$$

где  $[M]$  и  $[I_0]$  – концентрации мономера и начальная концентрация инициатора, соответственно;  $k_p$  – кинетическая константа скорости процесса.

Приведенные соображения позволяют оценить среднечисловую *степень полимеризации*:

$$\bar{P}_n = nq \frac{[M_0]}{[I_0]},$$

где  $q$  – степень превращения или конверсия,  $n$  – число активных концов в карбанионе ( $n = 1$  или  $n = 2$ ),  $[M_0]$  – начальная концентрация мономера.

При  $k_{ин} \gg k_p$ , т.е. когда скорость иницирования намного превышает скорость роста цепей, все макромолекулы начинают расти практически одновременно, что определяет получение полимеров с чрезвычайно узким молекулярно-массовым распределением, не превышающим 1.1 (см. *Молекулярно-массовые характеристики полимеров*).

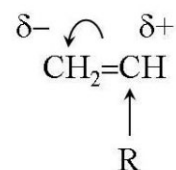
Скорость анионной полимеризации, как и скорость *катионной полимеризации*, заметно зависит от природы растворителя, возрастая с увеличением его полярности.

## Полимеризация катионная –

разновидность ионной полимеризации, цепной процесс *синтеза полимеров*, в котором активными центрами на концах растущих макромолекул являются катионы.

В катионную полимеризацию вступают *мономеры*

1. с электронодонорными заместителями у двойной C=C связи, например, изобутилен,  $\alpha$ -метилстирол, винилалкиловые эфиры, диены и пр.;



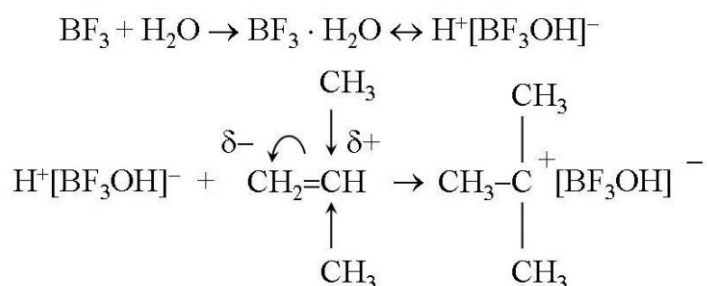
2. карбонилсодержащие соединения по связи C=O, в первую очередь, формальдегид;
3. гетероциклические соединения с раскрытием цикла – циклические оксиды, лактоны и лактамы. Активность этих мономеров повышается с увеличением напряженности цикла.

Катионная полимеризация включает следующие **элементарные стадии: инициирование, рост цепи, ограничение роста цепи.**

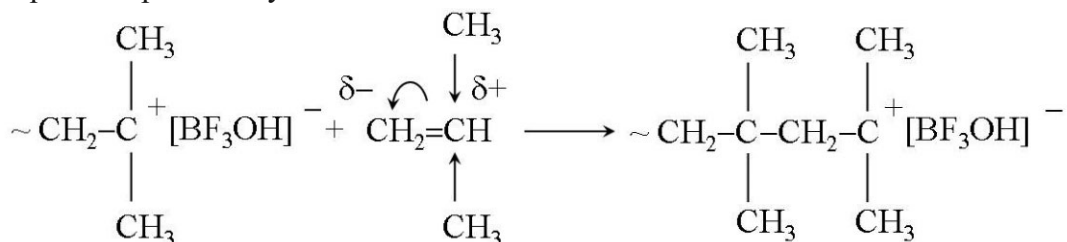
**Инициирование катионной полимеризации** основано на превращении небольшой доли молекул мономера в активные катионы карбония с соответствующим противоионом (ионная пара). В катионной полимеризации инициаторы часто обозначают взаимозаменяемым термином – катализаторы.

Инициаторами (катализаторами) катионной полимеризации служат электроноакцепторные соединения – протонные (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub> и пр.) и апротонные кислоты (кислоты Льюиса, например, BF<sub>3</sub>, SnCl<sub>4</sub>, TiCl<sub>4</sub>, AlBr<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub> и пр.). Для инициирования катионной полимеризации кислотами Льюиса требуется введение в систему сокатализаторов – воды, спиртов, эфиров и других соединений, образующих комплексы с данными катализаторами.

В качестве примера ниже приведена схема инициирования катионной полимеризации изобутилена трифторидом бора с сокатализатором – водой:

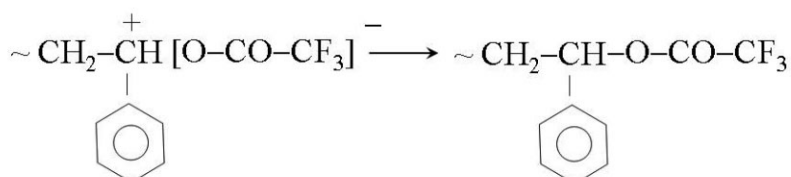


**Рост цепи** осуществляется путем последовательного присоединения молекул мономера к макрокатиону:



**Ограничение роста цепи** в реакциях цепной полимеризации включает два механизма: **обрыв**, при котором гибнет и *материальная* и *кинетическая* цепь, и **передача**, при которой гибнет только *материальная* цепь (см. *Полимеризация радикальная*). Для катионной полимеризации механизм реакции ограничения роста цепи специфичен для конкретной пары «мономер-катализатор».

Например, при полимеризации стирола, катализируемой трифторуксусной кислотой, обрыв цепи возможен за счет перехода ионной связи «поликатион-протоион» в ковалентную:



В системе «изобутилен-BF<sub>3</sub>» ограничение роста цепи происходит, в основном, за счет переноса протона от макрокатиона к противоиону с регенерацией активной частицы  $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+[\text{BF}_3\text{OH}]^-$ , способной реинициировать полимеризацию, или передачи на мономер.

Общей закономерностью стадии ограничения роста цепи в катионной полимеризации является мономолекулярный характер реакции

**Кинетика катионной полимеризации** специфична для каждой конкретной системы, поэтому выделим здесь лишь наиболее общие кинетические закономерности процесса.

Запишем следующие выражения для скоростей элементарных стадий.

$$\text{иницирование:} \quad V_{\text{ин}} = k_{\text{ин}} [\text{I}] \quad (1)$$

$$\text{рост цепи:} \quad V_{\text{р}} = k_{\text{р}} [\sim \text{M}_n^+][\text{M}] \quad (2)$$

$$\text{ограничение роста цепи:} \quad V_{\text{о}} = k_{\text{о}} [\sim \text{M}_n^+] , \quad (3)$$

где  $[\text{I}]$ ,  $[\text{M}]$  и  $[\sim \text{M}_n^+]$  – концентрации инициатора, мономера и макрокатионов, соответственно;  $k_{\text{ин}}$ ,  $k_{\text{р}}$  и  $k_{\text{о}}$  – кинетические константы соответствующих реакций.

Концентрацию макрокатионов  $[\sim \text{M}_n^+]$ , которую практически невозможно определить прямыми методами, исключают из уравнения (2), используя **принцип квазистационарности** – **концентрация макрокатионов постоянна**,  $\frac{d[\sim \text{M}_n^+]}{dt} = 0$ , т.е. скорость их образования равна скорости их исчезновения,  $V_{\text{ин}} = V_{\text{о}}$ .

Выразив отсюда концентрацию макрорадикалов  $[\sim \text{M}_n^+]$  и подставив полученное выражение в уравнение (2), получаем:

$$V_{\text{р}} = \frac{k_{\text{ин}} k_{\text{р}}}{k_{\text{о}}} [\text{M}][\text{I}] . \quad (4)$$

Полученное уравнение свидетельствует, что **в катионной полимеризации порядок скорости реакции по мономеру и инициатору – «1»**.

Приведенные выше кинетические выкладки позволяют оценить среднечисловую *степень полимеризации* или *длину материальной цепи*:

$$\bar{P}_n = \frac{V_{\text{р}}}{V_{\text{о}}} = \frac{k_{\text{р}}}{k_{\text{о}}} [\text{M}] \quad (5)$$

или для обратной величины

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{k_{\text{о}}}{k_{\text{р}} [\text{M}]} .$$

Сопоставление выражений (4) и (5) свидетельствует, что скорость катионной полимеризации пропорциональна концентрации мономера и инициатора, а молекулярная масса полимера определяется только концентрацией мономера.



Из уравнения (4) следует, что эффективная кинетическая константа скорости катионной полимеризации равна  $k = k_p \frac{k_{ин}}{k_o}$ . Тогда эффективная (суммарная) энергия активации процесса равна  $E = E_p + E_{ин} - E_o$ . Энергия активации реакции ограничения роста цепи нередко превышает сумму  $E_p + E_{ин}$ , в результате чего **эффективная энергия активации катионной полимеризации отрицательна**. В связи с этим, **при понижении температуры скорость процесса и молекулярная масса полимера возрастают**.

**Влияние среды на скорость катионной полимеризации и молекулярную массу полимера** сводится к стабилизации активных центров и изменению их реакционной способности. Последний фактор определяется, в основном, полярностью и сольватирующей способностью растворителя.

Обычно **при увеличении полярности среды скорость полимеризации и молекулярная масса полимера увеличиваются**. Например, при катионной полимеризации в системе «стирол-SnCl<sub>4</sub>-растворитель» скорость реакции возрастает в 100 раз, а молекулярная масса – в 5 раз при замене бензола (диэлектрическая проницаемость  $\epsilon = 2.3$ ) на нитробензол ( $\epsilon = 36$ ).

В ряде случаев специфическая сольватация активного центра заметно снижает его реакционную способность вплоть до полного подавления полимеризации. Например, *o*-нитротолуол и этанол характеризуются близкими величинами диэлектрической проницаемости, однако, в среде этанола катионная полимеризация не протекает.

## Полимеризация радикальная –

цепной процесс *синтеза полимеров*, в котором активными центрами на концах растущих макромолекул являются радикалы.

В радикальную полимеризацию вступают *мономеры* с кратной C=C связью или с поляризованной кратной связью C=гетероатом. К ним относятся этилен, винилхлорид, винилацетат, винилиденхлорид, тетрафторэтилен, (мет)акрилонитрил, метилакрилат, метилметакрилат, стирол, бутадиен, хлоропрен и др. Виниленовые мономеры (XHC=CHX) за исключением виниленафторида в радикальную полимеризацию не вступают вследствие стерических затруднений.

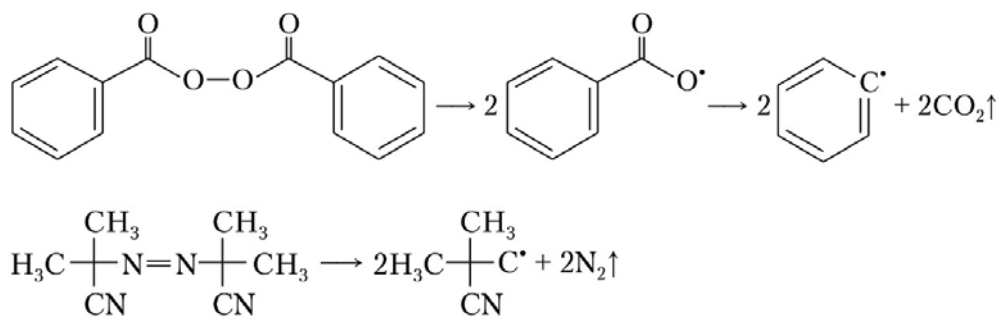
Радикальная полимеризация включает следующие **элементарные стадии: инициирование, рост, обрыв и передачу цепи**.

**Инициирование радикальной полимеризации** основано на превращении небольшой доли молекул мономера в активные радикальные частицы под действием специальных агентов (инициаторов), а также под действием излучения высоких энергий (радиационно-химическое инициирование) или света (фотохимическое инициирование).

Наибольшее распространение получили следующие **методы инициирования**:

1. **Термический гомолитический распад инициаторов**, к которым относятся различные типы перекисей – алкилперекиси (перекись *трет*-бутила), гидроперекиси (гидроперекись кумола), ацилперекиси (перекись бензоила) и азосоединения (2,2'-азо-

бис-изобутиронитрил (ДАК)). Для двух последних соединений термоактивированные реакции распада лабильных связей приведены ниже.



Подобные инициаторы не обладают селективным действием по отношению к мономерам, поэтому их выбор инициатора обусловлен температурой, при которой в каждом конкретном случае достигается требуемая скорость генерирования свободных радикалов. Так, ДАК применяют при 50 – 70°C, перекись бензоила при 80 – 95°C, а перекись *трет*-бутила при 120 – 140°C. Энергия активации инициирования обычно близка к энергии диссоциации распадающейся связи и колеблется в пределах 105 – 175 кДж/моль.

2. **Окислительно-восстановительное инициирование**, которое позволяет осуществлять полимеризации в водной или органической среде при комнатной температуре. Типичным примером окислительно-восстановительной иницирующей системы является реактив Фентона:  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{HO}^- + \text{HO}^\bullet + \text{Fe}^{3+}$ . К недостаткам окислительно-восстановительного инициирования относят низкую эффективность инициирования.

3. **Фотохимическое инициирование** протекает под действием УФ-света. В этом случае радикал может возникнуть как в системе, содержащей чистый мономер, так и при фотолитической диссоциации инициатора или в системе, содержащей фотосенсибилизатор, например, бензофенон. Скорость фотоинициирования пропорциональна количеству поглощенного света. Удобство этого способа инициирования заключается в том, что процесс полимеризации можно вести при комнатной температуре.

4. **Радиационно-химическое инициирование** под действием излучения высокой энергии вызывает радикальную полимеризацию при температуре выше 0°C, а при пониженных температурах чаще происходит ионная полимеризация. К достоинствам этого процесса можно отнести легкость регулирования мощности дозы и времени полимеризации и высокую чистоту образующегося полимера. Энергия активации фотохимического и радиационно-химического инициирования близка к нулю. Особенностью двух последних способов инициирования является возможность мгновенного включения и выключения облучающего излучения.

**Инициирование** включает два элементарных акта:

генерирование радикалов  $\text{R}^\bullet$  из инициатора I



взаимодействие радикала  $\text{R}^\bullet$  с мономером M

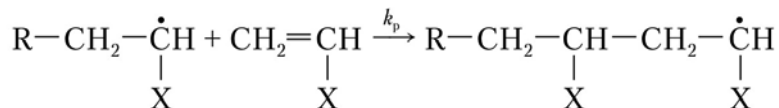


Лимитирующей стадией является реакция гомолитического распада (1a), в связи с чем скорость инициирования записывают как

$$V_{\text{ин}} = 2fk_{\text{ин}}[I], \quad (2)$$

где  $k_{\text{ин}}$  – кинетическая константа реакции (1а),  $[I]$  – концентрация инициатора,  $f$  – эффективность инициирования, учитывающая расход части радикалов  $R^\bullet$ , образующихся по реакции (1а), при протекании различных побочных реакций и равная отношению числа радикалов, участвовавших в реакции (1б), к числу радикалов, образовавшихся по реакции (1а).

**Рост цепи** осуществляется путем последовательного присоединения молекул мономера к радикалам, например:



или в общем случае:



Скорость роста выражают как

$$V_p = \sum_{i=1}^n k_{pi} [\sim M_n^\bullet] [M], \quad (4)$$

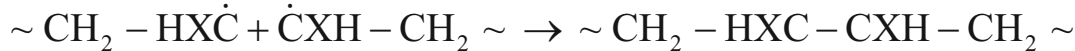
где  $k_{pi}$  – кинетическая константа присоединения мономера к радикалу со степенью полимеризации  $n$ ,  $[\sim M_n^\bullet]$  – концентрация радикалов со степенью полимеризации  $n$ ,  $[M]$  – концентрация мономера.

Считая, что для макрорадикалов с большой молекулярной массой  $k_{pi}$  не зависит от степени полимеризации, упрощаем выражение (4):

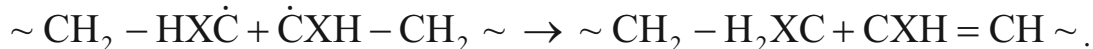
$$V_p = k_p [\sim M_n^\bullet] [M], \quad (5)$$

где  $k_p$  – эффективная кинетическая константа роста цепи.

**Обрыв цепи** при радикальной полимеризации протекает в основном при взаимодействии двух растущих радикалов  $\sim CH_2 - NH\dot{C}$  (*бимолекулярный обрыв*) в результате их *рекомбинации*:



или *диспропорционирования*:




---

Реакция обрыва цепи включает три стадий:

1. поступательная диффузия макрорадикалов с образованием объединенного клубка;
  2. взаимное сближение активных концевых звеньев за счет сегментальной диффузии внутри объединенного клубка;
  3. непосредственное химическое взаимодействие реакционных центров с образованием «мертвых» макромолекул.
-

В ряде случаев наблюдается **мономолекулярный обрыв** макрорадикала на молекулах примесей, ингибиторов и стенках сосуда.

В реакциях обрыва цепи участвуют макрорадикалы разной длины, поэтому при полимеризации образуются макромолекулы разной степени полимеризации, что обуславливает полидисперсность конечного продукта (см. *Молекулярно-массовые характеристики полимеров*).

Обрыв цепи приводит к гибели как *кинетической*, так и *материальной цепи*.

Скорость бимолекулярного обрыва описывают следующим выражением:

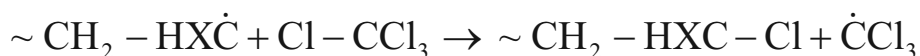
$$V_o = k_o [\sim M_n^\bullet]^2, \quad (6)$$

где  $k_o$  – эффективная кинетическая константа обрыва цепи.

**Передача цепи** заключается в отрыве растущим радикалом атома или группы атомов от молекулы какого-либо компонента полимеризационной системы (**агент передачи цепи**), насыщения валентности активной концевой группы с образованием «мертвой» макромолекулы, т.е. гибели материальной цепи. При этом активный центр, возникающий на агенте передачи цепи, инициирует дальнейшую полимеризацию, обеспечивая тем самым продолжение кинетической цепи.

Различают следующие варианты передачи цепи.

**передача на растворитель**, например, на  $CCl_4$ :



Способность растворителя участвовать в передаче цепи характеризуют константой передачи на растворитель:  $C_S = k_s / k_p$ , где  $k_s$  – кинетическая константа передачи цепи на растворитель,  $k_p$  – кинетическая константа роста цепи.

Подобные реакции передачи цепи широко используют при синтезе полимеров для регулирования их молекулярных масс. Для уменьшения молекулярной массы синтезируемого полимера обычно применяют **регуляторы** – передатчики цепи со значениями  $C_S > 10^{-3}$ .

**передача на мономер**, склонность к которой характеризуют константой самопередачи

$$C_M = k_M / k_p, \quad k_M - \text{кинетическая константа передачи на мономер.}$$

Для большинства виниловых и (мет)акриловых мономеров значения этого параметра лежат в пределах  $10^{-4} - 10^{-6}$ .

**передача на полимер** заключается в отрыве макрорадикалом лабильного атома или атомной группы от какого-либо мономерного звена в пределах растущей или «мертвой» полимерной цепи. Возникший радикал на скелетной цепи инициирует полимеризацию, в результате чего получают *разветвленные полимеры*.

Количественно этот механизм передачи характеризуют константой передачи на полимер:  $C_{\Pi} = k_{\Pi} / k_p$ , где  $k_{\Pi}$  – кинетическая константа передачи на полимер.

Принимая во внимание передачу на мономер и растворитель, запишем выражение для суммарной скорости этой стадии радикальной полимеризации:

$$\sum V_{\text{пер}} = (k_M[M] + k_S[S]) [\sim M_n^\bullet] \quad (7)$$

**Кинетика радикальной полимеризации** определяется скоростями соответствующих элементарных стадий процесса – выражения (2), (5) – (7).

Общая скорость полимеризации равна скорости исчезновения мономера и идентична скорости роста цепей:

$$-\frac{d[M]}{dt} \equiv V_p = k_p [\sim M_n^\bullet][M]. \quad (8)$$

Концентрацию макрорадикалов  $[\sim M_n^\bullet]$ , которую практически невозможно определить прямыми методами, исключают из уравнения (8), используя **принцип**

**квазистационарности – концентрация радикалов постоянна**,  $\frac{d[\sim M_n^\bullet]}{dt} = 0$ ,

**т.е. скорость их образования равна скорости их исчезновения**,  $V_{\text{ин}} = V_o$ . Отметим, что в радикальной полимеризации это условие обычно выполняется уже через несколько секунд после начала реакции.

Выразив отсюда концентрацию макрорадикалов  $[\sim M_n^\bullet]$  и подставив полученное выражение в уравнение (8), получаем:

$$V_p = k_p \sqrt{\frac{2fk_{\text{ин}}[I]}{k_o}} [M]. \quad (9)$$

Полученное уравнение свидетельствует, что при бимолекулярном обрыве порядок скорости реакции по мономера – «1», а по инициатору – «0,5».

Отметим, что при выводе уравнения (9) использованы следующие допущения:

1. степень полимеризации много больше единицы;
2. кинетические константы элементарных стадий не зависят от степени полимеризации макрорадикалов (принцип Флори);
3. изменение концентрации макрорадикалов во времени равно нулю (принцип квазистационарности).

Все выведенные выше кинетические закономерности и уравнения справедливы для радикальной полимеризации при небольших степенях превращения, не превышающих 10 – 15%. При больших конверсиях наблюдаются отклонения, связанные с возрастанием вязкости реакционной среды при увеличении концентрации растворенного в ней полимера, что приводит к замедлению диффузии макрорадикалов и резкому уменьшению вероятности бимолекулярного обрыва. В результате эффективная константа скорости обрыва значительно уменьшается, концентрация радикалов в системе резко возрастает, а скорость полимеризации увеличивается. Это явление носит название **«гель-эффект»**. Следствием «гель-эффекта» является резкое повышение молекулярной массы полимера и уширение его молекулярно-массового распределения.

Если при радикальной полимеризации образуется полимер, нерастворимый или ограниченно набухающий в реакционной среде, то эффекты, связанные с диффузионным торможением реакции бимолекулярного обрыва, проявляются уже начиная с очень малых степеней превращения.

Из уравнения (9) следует, что эффективная кинетическая константа скорости полимеризации равна  $k = k_p \sqrt{\frac{k_{ин}}{k_o}}$ .

Тогда эффективная (суммарная) энергия активации процесса равна  $E = E_p + \frac{1}{2} E_{ин} - \frac{1}{2} E_o$ . Энергия активации реакции роста составляет 10 – 40 кДж/моль, обрыва 0 – 6 кДж/моль, а инициирования 105 – 175 кДж/моль для термического распада инициатора. Таким образом, **суммарная энергия активации реакции радикальной полимеризации положительна.**

**С ростом температуры скорость полимеризации возрастает**, в первую очередь, за счет возрастания скорости инициирования. Это ведет к возрастанию концентрации радикалов в системе и, как следствие, к квадратичному увеличению скорости обрыва (уравнении (6)), что определяет снижение молекулярной массы конечного продукта.

Отметим, что для фото- и радиационно-химического инициирования энергия активации равна нулю.

Из кинетических данных можно рассчитывают длины кинетической и материальной цепей.

**Кинетическая цепь**,  $\nu$  – число молекул мономера, приходящихся на один образовавшийся радикал до его гибели при обрыве цепи,  $\nu = \frac{V_p}{V_o}$ .

Подставив в это отношение выражения для скоростей роста и обрыва цепи (выражения (5) и (6), соответственно), в квазистационарных условиях получим:

$$\nu = \frac{V_p}{V_o} = \frac{k_p [M]}{\sqrt{2fk_o k_{ин}} [I]} \quad (10)$$

**Материальная цепь** – число молекул мономера, приходящихся на один образовавшийся радикал до его гибели при обрыве и передаче цепи. Длина материальной цепи представляет собой *степень полимеризации* полимера:

$$\bar{P}_n = \frac{V_p}{V_o + \sum V_{пер}}, \quad (11)$$

где  $\sum V_{пер} = (k_M [M] + k_S [S]) [\sim M_n^\bullet]$  – суммарная скорость передачи на мономер и растворитель.

Распишем выражение (11) для величины, обратной  $\bar{P}_n$ .

Для этого

1. учтем, что обрыв цепи осуществляется рекомбинацией и диспропорционированием макрорадикалов, причем при рекомбинации происходит статистическое удваивание  $\bar{P}_n$ . Поэтому в знаменателе выражения (11) перед членом, соответствующем обрыву цепи по механизму рекомбинации, необходимо ввести множитель  $\frac{1}{2}$ ;

2. обозначим долю макрорадикалов, обрывающихся по механизму диспропорционирования  $\lambda$ , а доля радикалов, гибнущих при рекомбинации, равна  $(1-\lambda)$ ;
3. применим принцип квазистационарности.

В результате получим выражение:

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{\frac{1}{2}(1+\lambda)\sqrt{k_o k_{ин}}[I]}{k_p[M]} + C_M + C_S \frac{[S]}{[M]}. \quad (12)$$

Полученное уравнение связывает среднечисловую степень полимеризации с кинетическими константами элементарных стадий процесса, концентрациями инициатора, мономера и агента передачи цепи, а также константами передачи на мономер и растворитель. Отсюда следует, что ***степень полимеризации прямо пропорциональна концентрации мономера, обратно пропорциональна квадратному корню из концентрации инициатора, а максимальная степень полимеризации образующегося полимера*** при отсутствии других передающих агентов ***определяется константой самопередачи.***

## Полимерное состояние вещества –

особая форма существования химических соединений, которая в основных физических и химических проявлениях качественно отличается от низкомолекулярных веществ.

Для полимерного состояния характерна независимость основных физических свойств веществ и материалов от молекулярной массы (1), способность к большим обратимым деформациям (*высокоэластичность*) (2) и *ориентации* за счет параллельной укладки выпрямленных *макромолекул* (3), огромная *ударная прочность* (4), высокая вязкость разбавленных растворов с концентрацией не выше 1 масс. % (5), а также протекание специфических химических реакций *деструкции, деполимеризации и сшивания* (6).

## Полимерные материалы –

С древнейших времен наряду с металлами и камнем человечество использует природные полимерные материалы, такие как хлопок, шерсть, шелк и древесина. Отметим, что такая градация материалов сохранилась и до наших дней. Современное материаловедение базируется на трех классах химических веществ: керамика, металлы и полимеры. Начиная с середины XX века и по настоящее время, все большее значение приобретают *композиты*, сочетающие указанные классы веществ.

Согласно общепринятым воззрениям ***современные материалы подразделяют на конструкционные и функциональные.***

Основное требование к конструкционным материалам – наличие требуемого комплекса физико-механических свойств, включающего заданные значения модуля упругости, прочности, пластичности и т.д. Функциональные материалы кроме необходимых деформационно-прочностных характеристик, должны обладать разнообразными физическими и физико-химическими свойствами, например, электропроводностью, магнито- и фоточувствительностью, сорбционными, оптическими и др. свойствами.

По принципу целевого использования полимерные материалы подразделяют на следующие основные классы: *каучуки, пластики, волокна, смеси полимеров и композиты*. Ниже в таблице приведен сравнительный анализ механических свойств полимерных материалов, кварца и металлов.

Таблица 1

**Основные механические параметры различных материалов**

Материал	Модуль упругости, ГПа	Прочность, ГПа	Удельная прочность, (ГПа×см <sup>3</sup> )/г
Сталь	200 ÷ 250	2 ÷ 4	0,25 ÷ 0,5
Алюминий	≈ 70	≈ 2	≈ 0,7
Кварц	80 ÷ 100	≤ 3,5	≤ 1,2
Газ	10 <sup>-4</sup>		
Полимеры: каучуки пластики волокна	(2 ÷ 3) × 10 <sup>-4</sup> 15 ÷ 20 ≤ 200	≤ 1,0 ≤ 4,5	≤ 0,8 ≤ 3 ÷ 3,5
Полиэтилен: каучук пластик волокно	≈ 2,5 × 10 <sup>-4</sup> 8 ÷ 12 ≤ 170	0,6 ÷ 0,8 ≤ 3,0	0,6 ÷ 0,8 ≤ 2,8 ÷ 3,0

Хорошо видно, что величины модуля упругости и прочности пластиков и волокон сопоставимы с таковыми для кварца и металлов, а модуль упругости каучуков по порядку величины сравним с модулем упругости газов. Таким образом, ***полимерные материалы охватывают практически весь диапазон упругих и прочностных характеристик.***

Важным инженерным параметром является ***удельная прочность***, т.е. прочность, нормированная на плотность материала.

---

В условиях эксплуатации изделие испытывает нагрузки, вызванные его собственным весом. Это особенно актуально для крупномасштабных и длинномерных конструкций, таких как несущие балки, пролеты, тросы и т.д. В этом случае избежать или снизить риск разрушения под действием собственного веса можно, лишь уменьшая плотность (удельный вес) материала. Плотность полимеров лежит в пределах 0,95 ÷ 1,45 г/см<sup>3</sup>, что в несколько раз меньше плотности неорганических материалов. В результате этого удельная прочность полимеров намного выше, чем у металлов.

---

Перспективы развития полимерных материалов определяют увеличение их прочности до 10 ГПа, модуля упругости – до 450 ГПа и удельной прочности – до 6,5 (ГПа×см<sup>3</sup>)/г.

Отметим, что на базе одного полимера можно получить весь спектр полимерных материалов. Так, на основе полиэтилена возможно производство как каучуков, так и пластиков и волокон (см. таблицу 1).

К основным достоинствам полимерных материалов следует отнести коррозионную стойкость, стойкость к агрессивным средам, атмосферным и радиационным воздействиям, а также низкую теплопроводность. Недостатки промышленных полимерных материалов связаны, в первую очередь, с их низкой



термостойкость (от 100 до 400°C). Кроме этого для многих полимерных материалов затруднены процессы утилизации и повторного использования.

До 80-х годов XX века полимеры рассматривали, главным образом, как основу для производства конструкционных материалов с уникальным комплексом физико-механических характеристик, недостижимым при использовании низкомолекулярных химических соединений. В последние два десятилетия XX в. полимеры стали применять и как функциональные материалы в медицине, свето- и электротехнике, электронике, энергетике и т.д. На рубеже XX и XXI вв. была сформулирована концепция *«умных» материалов* (от англ. – *smart materials*), способных обратимо менять свое поведение при изменении внешних условий, например, температуры и влажности среды или при воздействии механического, электрического, магнитного и др. полей. Отсюда вытекает два основных направления использования «умных» материалов: в качестве сенсоров, чувствительных к какому-либо внешнему воздействию, и в качестве актуаторов, совершающих строго определенные действия при подаче контролирующего сигнала.

Спектр современных «умных» материалов довольно широк. К ним относят пьезоэлектрики, которые при деформации индуцируют электрический заряд на поверхности изделия (прямой пьезоэффект) или, наоборот, деформируются под действием внешнего электрического поля (обратный пьезоэффект); сплавы с памятью формы; магнито- и электрореологические жидкости и пр.

Главенствующую роль в развитии этого научно-технического направления играют полимеры, вследствие своей цепной макромолекулярной природы. Практически неограниченный набор конформаций, доступных для макромолекул, открывает широкие возможности для направленного регулирования механических и функциональных свойств конечного материала.

---

Самым простым примером «умного» полимерного материала является обычный каучук. При растяжении каучука его прочность возрастает или, иными словами, чем сильнее деформируют каучук, тем прочнее он становится. Наблюдаемое упрочнение материала при увеличении механической нагрузки вытекает, естественно, из цепной химической природы каучука. Структура каучука представляет собой переплетенные, взаимопроникающие макромолекулярные клубки. На начальных стадиях растяжения сопротивление материала механическому воздействию определяется работой против межмолекулярных дисперсионных взаимодействий, энергия которых составляет величину порядка 5 кДж/моль. По мере увеличения деформации клубки разворачиваются, и макромолекулярные цепи ориентируются вдоль оси растяжения. В этом случае нагрузка практически полностью ложится на ковалентные связи основной цепи, энергия которых достигает 250 кДж/моль. Как результат, сопротивление материала внешнему нагружению возрастает в несколько десятков раз. При разгрузке каучук обратимо возвращается в исходное состояние.

---

В настоящее время функциональные и «умные» полимерные материалы используют практически во всех областях техники. В качестве примеров приведем *электропроводящие полимерные материалы, жидкокристаллические полимеры и полимерные гели*.

Появление в конце XX в. нового поколения методов исследования (электронная микроскопия высокого разрешения, зондовая сканирующая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия и т.д.) сделало возможным изучение малых ансамблей атомов и молекул. В результате были сформулированы представления о том, что поведение и свойства таких малых ассоциатов коренным образом отличаются от поведения и свойств как индивидуальных частиц, так и макроскопических систем, образующих фазу. Исходя из размерности указанных ассоциатов (десятые доли

нанометра – сотни нанометров), эти структурные образования получили название **наноструктур**, а соответствующий раздел химии – **нанохимии**.

Согласно устоявшейся терминологии для обозначения наноструктурных образований используют два понятия – «**наночастица**» и «**нанореактор**».

Первое из них просто указывает на то, что данная структурная единица по размеру является нанометрическим объектом. Второе же определяет функцию наночастицы, т.е. комбинацию физических и химических свойств, специфических для наноразмерных структур. Отметим, что нанореакторами могут служить и пустоты нанометрового размера в пористых материалах.

В последнее десятилетие сложились довольно четкие представления о строении и функционировании наноструктур в металлических и неорганических системах. Обсудим особенности наноструктур в полимерных телах и материалах на их основе.

Основа *полимерного состояния вещества* – макромолекула характеризуется ярко выраженной структурной организацией. Мономерные звенья, связанные в единую цепную конструкцию, формируют статистический сегмент, длина которого для гибкоцепных полимеров составляет единицы нанометров. Совокупность сегментов формирует макромолекулу.

Вследствие взаимного вращения химических связей основной цепи макромолекула принимает широкий набор *конформаций*, например, конформацию макромолекулярного клубка. Размеры макромолекулярного клубка гибкоцепного полимера, оцениваемые как среднеквадратичное расстояние между концами цепи, лежат в пределах от нескольких десятков до ста нанометров.

В твердом полимерном теле происходит формирование надмолекулярных структур – кластеров в случае аморфных полимеров и кристаллитов для кристаллизующихся полимеров.

Согласно экспериментальным оценкам размер кластеров в аморфных полимерах составляет величину порядка десятка нанометров. Тот же порядок величины (10 – 20 нм) характерен для толщин ламелярных кристаллитов в *кристаллических полимерах*.

Таким образом, *структура полимерного тела представляет собой сложную иерархию структурных уровней нанометрического масштаба*. В связи с этим в настоящее время *полимеры* трактуют как *естественные наноструктурированные системы* или как *естественные нанообъекты*.

Применение полимеров для нужд современной нанотехнологии развивается по нескольким направлениям.

Полимеры могут быть использованы как инертные матрицы для стабилизации неорганических, керамических и металлических нанодисперсий с целью предотвращения агрегации наночастиц и сохранения уникальных свойств, присущих наносостоянию указанных химических соединений.

За последние два десятилетия появилась масса работ, результаты которых свидетельствуют, что наночастицы могут служить эффективными модификаторами комплекса свойств полимеров. При этом для достижения требуемого эффекта необходимы чрезвычайно малые количества наномодификатора. Так, например, модификация полиметилметакрилата углеродными нанотрубками (0,04 масс. %) приводит к увеличению ударной прочности полимера в 1,8 раз. Аналогичная тенденция наблюдается при модификации полимеров наночастицами аэросила, талька, SiO<sub>2</sub>, каолина и т.п.

Процесс введения в полимер наномодификаторов на стадии синтеза или переработки значительно осложнен слипанием и агрегацией наночастиц, что в заметной мере снижает эффективность модификатора. Один из вариантов решения этой проблемы связан с поверхностной модификацией нанодисперсных

неорганических систем за счет прививки на поверхность частиц полимерного нанослоя, что позволяет улучшить стабильность нанодисперсий, а также совместимость наномодификатора с полимерной матрицей. В другом варианте синтез наночастиц проводят непосредственно в полимерной матрице, например, формирование наночастиц  $\text{SiO}_2$  в полипропилене путем гидролиза предварительно введенного в полимер тетраалкоксисилана. Развитие этого направления ведет к созданию полимер-неорганических гибридных нанокомпозитов.

Формирование в полимере нанореакторных зон возможно и путем физической модификации материала. Здесь одним из наиболее эффективных методов является вытяжка волокон или пленок в соответствующих жидких средах – «*крейзинг*». В результате наряду с ориентацией полимера в нем возникает система дискретных или взаимопроникающих пор с размерами от 1 до 15 нм. Общая пористость материала достигает 60 %, а удельная поверхность пор –  $100 \text{ м}^2/\text{г}$ . Такие пористые полимерные материалы используют как высокоэффективные сорбенты, нанопористые фильтры, мембраны и субстраты, дышащие и водонепроницаемые пленки и т.д.

Крейзинг позволяет вводить в поры полимерного материала низкомолекулярные целевые добавки (красители, антипирены, репелленты, биологически и физиологически активные вещества и пр.), а также их комбинации. Очевидно, что вследствие физического размера пор указанные ингредиенты диспергированы в конечном материале до наноразмеров.

Введение в пористую структуру различного рода прекурсоров (например, соли и оксиды металлов) определяет возможность проведения химических реакций непосредственно в наноразмерных зонах пористого материала для создания, в конечном итоге, металл–полимерных нанокомпозитов. Если ввести в поры данного полимера какой-либо мономер, то его последующая полимеризация приводит к формированию полимер–полимерных композиций с дисперсией компонентов на нанометрическом уровне.

Таким образом, полимеры и материалы на их основе представляют собой естественные наноструктурированные объекты, в которых тип, характер и размеры наноструктур можно варьировать в широких пределах как на стадии синтеза, так и на стадии переработки полимера, а также путем физической и физико-химической модификации конечного материала.

В настоящее время полимеры являются неотъемлемым компонентом широкого круга перспективных нанокомпозитов и гибридных наноматериалов. Дальнейшие разработки научно-технологических принципов нанохимии и нанотехнологии открывают неограниченные возможности расширения областей практического применения полимерных систем.

## Полимеры (от греч. πολύ – много + μέρος – часть) —

высокомолекулярные соединения, построенные путем многократного повторения атомных групп (*составных звеньев*), соединенных в *макромолекулы* химическими связями.

Химическую структуру макромолекулы описывают как *n* повторений составных звеньев –  $[\text{составное звено}]_n$ . Наименьшее составное звено, повторением которого может быть описано строение полимера, называется *повторяющимся звеном*. Наибольшее составное звено, которое образуется из одной молекулы *мономера* (исходного соединения) при полимеризации, называется *мономерным звеном*.

Например, для полиэтилена, который получают полимеризацией этилена  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  за счет раскрытия двойной связи, повторяющимся звеном является  $-\text{CH}_2-$  группа, а мономерным звеном  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  группа. Соответственно, структурную формулу полиэтилена можно представить как  $[-\text{CH}_2-]_{2n}$  или  $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$ . Для многих полимеров, например для полипропилена, который получают полимеризацией пропилена  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$ , повторяющееся и мономерное звенья совпадают  $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-]_n$ .

Количество мономерных звеньев в макромолекуле носит название *степень полимеризации*.

Согласно определению ИЮПАК (Международный союз теоретической и прикладной химии, англ. International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC), **«полимер – это вещество, состоящее из молекул, характеризующихся многократным повторением одного или более типов составных звеньев, соединенных между собой в количестве, достаточном для проявления комплекса свойств, который остается практически неизменным при добавлении или удалении одного или нескольких составных звеньев»**. Иными словами, для полимерного состояния вещества характерна независимость основных физических характеристик от молекулярной массы.

## Полимеры аморфизованные –

*кристаллизующиеся полимеры, полученные в аморфном фазовом состоянии путем быстрого охлаждения расплава до температур, много меньших температуры стеклования («закалка») (см. Кристаллизация полимеров).*

Аморфизованные полимеры существуют в аморфном фазовом состоянии при температурах, не превышающих температуру стеклования. При нагревании до температуры стеклования и выше в полимере происходит термическая активация сегментальной подвижности, что определяет спонтанную кристаллизацию материала.

## Полимеры аморфные –

*полимеры, находящиеся в аморфном фазовом состоянии, для которого характерен ближний порядок в расположении сегментов макромолекул.*

Размер областей ближнего порядка сопоставим с размером сегментов гибкоцепных полимеров и лежит в пределах десятка нанометров.

Физическую структуру аморфных полимеров трактуют с позиций сетки зацеплений и флуктуационной сетки (см. *Структура полимеров*).

Узлами физической сетки являются зацепления макромолекул, а также упорядоченные кластеры ( $\lambda$ -структуры), построенные из сегментов макромолекул в складчатой, выпрямленной или глобулярной конформации. Каждая макромолекула участвует в образовании нескольких кластеров или, иными словами, проходит через несколько кластеров. Участки макромолекул, соединяющие кластеры друг с другом, называют проходными цепями. В результате теплового движения происходит непрерывное образование и диссипация  $\lambda$ -структур, что определяет флуктуационную природу данной физической сетки.

Флуктуационная сетка является кинетически, а не термодинамически стабильной системой – время жизни кластера уменьшается по мере роста температуры. Для аморфных полимеров в высокоэластическом состоянии время «оседлой» жизни

сегмента в пределах проходной цепи составляет  $10^{-6} \div 10^{-4}$  с, а внутри узла –  $10 \div 10^4$  с. Для низкомолекулярных жидкостей время «оседлой» жизни молекул составляет  $10^{-10} \div 10^{-8}$  с.

Линейные аморфные полимеры существуют в трех физических состояниях – *стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем*, разделенных температурами стеклования ( $T_c$ ) и текучести ( $T_t$ ).

С молекулярно-кинетических позиций в стеклообразном состоянии при  $T < T_c$  в аморфных полимерах «заморожена» подвижность как сегментов, так и макромолекулярных клубков. При  $T = T_c$  происходит термическая активация сегментальной подвижности. Как результат, механический отклик аморфного полимера в высокоэластическом состоянии при  $T_c < T < T_t$  определяется деформацией макромолекулярных клубков за счет поступательных перемещений составляющих их кинетических сегментов. При этом подвижность самих макромолекулярных клубков в данных условиях «заморожена». При  $T = T_t$  происходит термическая активация подвижности макромолекулярных клубков, и в вязкотекучем состоянии при  $T > T_t$  развивается деформация течения за счет поступательных перемещения клубков друг относительно друга.

Сшивание полимера приводит к полному вырождению вязкотекучего состояния, и высокоэластическое состояние наблюдается вплоть до температуры термического разложения полимера.

## Полимеры гетероцепные –

полимеры, основная цепь которых построена из двух или более типов атомов или химических элементов.

В зависимости от природы функциональной группы, повторяющейся в основной цепи, различают полиамиды, простые и сложные полиэфиры, полиуретаны, поликарбонаты, полисульфиды, полисульфоны, полинитрилы и полимочевины. В зависимости от природы гетероатома, входящего в состав основной цепи, гетероцепные полимеры делят на кислород-, азот-, серосодержащие и др.

## Полимеры гомоцепные –

полимеры, основная цепь которых включает только один тип атомов или один химический элемент.

Среди гомоцепных полимеров наиболее распространены *органические* карбоцепные полимеры, основная цепь которых построена из атомов углерода. К карбоцепным полимерам относятся полиолефины, диеновые полимеры, ароматические углеводороды, (мет)акрилаты, виниловые, виниленовые и винилиденовые полимеры.

В зависимости от природы бокового заместителя органические гомоцепные полимеры делят на спирты и их производные (поливиниловый спирт, полиметилвиниловый эфир), кислоты и их эфиры (полиакриловая и полиметакриловая кислоты, полиметилметакрилат и т.д.), альдегиды и кетоны (полиакролеин) и галогенпроизводные (1.4-полихлоропрен, поливинилхлорид, поливинилхлорид, политетрафторэтилен и т.д.).

*Неорганическими* гомоцепными полимерами являются полисиланы, пластическая сера и селен, полимеры на основе германия и олова.

## Полимеры гребнеобразные –

полимеры, содержащие короткие ответвления в каждом *мономерном звене*.

Типичными представителями гребнеобразных полимеров являются эфиры акриловой и метакриловой кислот, у которых в качестве эфирной группы используют производные спиртов, содержащие 5 – 25 метиленовых групп, например, полиоктилметакрилат и полилаурилметакрилат. Гребнеобразные полимеры часто относят к *разветвленным полимерам*.

## Полимеры искусственные –

полимеры, полученные химической модификацией природных, например, триацетат целлюлозы и нитроцеллюлоза.

## Полимеры линейные –

полимеры, основная цепь которых состоит из *мономерных звеньев*, соединенных между собой в линейную конструкцию. К ним относятся ряд *природных полимеров* (целлюлоза, натуральный каучук, гуттаперча, некоторые белки и др.) и подавляющее большинство *синтетических полимеров*.

## Полимеры неорганические –

полимеры, основная цепь которых полностью построена из неорганических элементов – полисиланы, пластическая сера и селен, полимеры на основе германия и олова.

## Полимеры органические –

полимеры, основная цепь которых построена из органических элементов – углерода, азота и кислорода. К ним относятся полиолефины, диеновые полимеры, ароматические углеводороды, (мет)акрилаты, виниловые, виниленовые и винилиденные полимеры, алифатические и ароматические полиамиды, простые и сложные полиэфиры, поликарбонаты, полиуретаны, полинитрилы и полимочевины.

## Полимеры природные –

полимеры, образующиеся в растительных и животных организмах, например, целлюлоза, крахмал, белки, нуклеиновые кислоты, натуральных каучук и гуттаперча.

## Полимеры разветвленные –

полимеры, основная цепь содержит произвольно расположенные боковые ответвления длиной от нескольких атомов до размеров, сопоставимых с длиной основной цепи.

Предельным случаем разветвленных полимеров являются звездообразные полимеры, макромолекулы которых представляют собой совокупность цепей, выходящих из одного центра. Типичным примером разветвленных полимеров является полиэтилен высокого давления (полиэтилен низкой плотности), содержащий до 25 – 30 ответвлений на 1000 мономерных звеньев. В последние годы широкое применение в медицине, быту и технике находят гиперразветвленные полимеры и дендримеры, синтезируемые из полифункциональных мономеров.

## Полимеры синтетические –

полимеры, полученные химическим синтезом из *мономеров* или химической модификацией синтетических полимеров.

## Полимеры сшитые (сетчатые, пространственные) –

полимеры, состоящие из макромолекул, образующих пространственную сетку.

Сшитые полимеры подразделяют на густо- и редкосшитые, существенно различающиеся по своим свойствам. Типичными примерами последних являются вулканизированные каучуки, которые служат основой для шинной и резинотехнической промышленности. К густосшитым системам относят, например, реактопласты на основе эпоксидных и фенолформальдегидных смол.

К сшитым иногда также относят лестничные полимеры, две параллельные цепи которых соединены поперечными связями в каждом звене, например, циклизированный полиизопрен..

## Полимеры элементоорганические –

полимеры, основная цепь которых кроме органических элементов – углерода, азота и кислорода – содержит другие элементы. К ним относятся, например, полисилоксаны, полититаноксаны и полиалюмоксаны.

## Полиморфизм –

способность вещества кристаллизоваться с образованием различных типов кристаллической решетки в зависимости от условий кристаллизации и внешнего воздействия.

## Полиприсоединение –

механизм ступенчатого синтеза полимеров (см. *Синтез полимеров*), при котором рост цепи происходит в результате химического взаимодействия функциональных групп мономеров и *n*-меров за счет переноса атомов и атомных групп без выделения низкомолекулярных продуктов.

Примерами реакций полиприсоединения могут служить синтез полиуретанов и полимочевин. По кинетическим закономерностям реакции полиприсоединения сходны с реакциями *поликонденсации*.

## Полиэлектролиты –

полимеры, макромолекулы которых содержат ионогенные функциональные группы, способные к электролитической диссоциации

При диссоциации макромолекулы полиэлектролитов распадаются на макроионы и низкомолекулярные противоионы. Как и низкомолекулярные электролиты, по степени диссоциации полиэлектролиты подразделяют на слабые, в которых

диссоциации подвергается лишь часть ионогенных звеньев, и сильные, которые диссоциируют практически полностью.

По характеру образующихся при диссоциации продуктов полиэлектролиты классифицируют как

1. **поликислоты** – полиэлектролиты, которые диссоциируют с образованием отрицательно заряженного полианиона и ионов  $H^+$  ( $H_3O^+$ ). К слабым поликислотам относятся полиакриловая и полиметакриловая кислоты, полиглутаминовая кислота, а к сильным – поливинилсульфоновая и полистиролсульфоновая кислоты.
2. **полиоснования** – полиэлектролиты, способные принимать протон, образуя при этом положительно заряженные поликатионы. К полиоснованиям относятся различные замещенные амины. Первичные, вторичные и третичные полиамины, например, поливиниламин, поли-4-винилпиридин, полиэтиленмин, полилизин ведут себя как слабые полиоснования. Аминосоединения, содержащие в основной цепи или боковой группе четвертичный атом азота и гидроксид-противоионы, относятся к сильным полиоснованиям.
3. **полисоли** – полиэлектролиты, которые диссоциируют на поликатионы или полианионы и низкомолекулярные противоионы, отличные от ионов  $H_3O^+$  и  $OH^-$ . Полисолями являются нейтрализованные низкомолекулярными щелочами поликислоты, например полиакрилат натрия, или нейтрализованные низкомолекулярными кислотами полиоснования, например поливиниламмоний хлорид. Все полисоли являются сильными полиэлектролитами.
4. **полиамфолиты** – полиэлектролиты, которые могут как отщеплять, так и принимать  $H^+$  в водном растворе. Полиамфолиты представляют собой сополимеры, состоящие из кислотных и основных звеньев. Примером природных полиамфолитов служат белки, а синтетических – статистический сополимер метакриловой кислоты и 4-винилпиридина.

---

Полиэлектролиты широко применяются в различных отраслях техники в качестве флокулянтов и коагулянтов коллоидных дисперсий, например, при очистке и осветлении отработанных и мутных вод; для стабилизации коллоидов, в частности эмульсий и пен; для сорбции и удержания воды; для структурирования почв и грунтов с целью борьбы с водной и ветровой эрозией. Они находят применение при производстве волокон и бумаги, используются в пищевой, медицинской и фармацевтической промышленности. Полиэлектролиты могут служить носителями ферментов и лекарственных веществ; они используются в качестве искусственных антигенов, стимулирующих защитную реакцию живого организма на биологически чуждые элементы (иммунный ответ организма). Широкое применение находят сетчатые (ковалентно сшитые) полиэлектролиты – *иониты* (ионообменные смолы).

---

В полиэлектролитах диссоциирующие группы связаны в единую цепь, поэтому эти высокомолекулярные соединения сочетают свойства как полимеров, так и низкомолекулярных электролитов. Например, макромолекулы полиэлектролитов, как и любых полимеров, обладают гибкостью и характеризуются широким набором конформационных изомеров. Растворы полиэлектролитов, как и любые растворы высокомолекулярных соединений, имеют высокую вязкость и в то же время хорошо проводят электрический ток как растворы низкомолекулярных электролитов. Одновременно поведение полиэлектролитов характеризуется рядом физико-химических особенностей, отличающих их как от растворов незаряженных полимеров, так и от растворов низкомолекулярных электролитов.



Эти особенности определяются величиной заряда на макромолекуле и наличием в растворе противоионов. На эти параметры можно влиять, вводя в раствор посторонний низкомолекулярный электролит (соль), например, NaCl. Поэтому при рассмотрении свойств полиэлектrolитов выделяют два режима: бессолевой (вода и полиэлектrolит) и солевой (вода, полиэлектrolит и низкомолекулярный электролит).

Ниже приведена схема распределения противоионов внутри и в окрестности заряженного макромолекулярного клубка в разбавленном растворе полиэлектrolита.



Из-за огромного суммарного заряда макромолекулы полиэлектrolита ( $10^2 - 10^4$  элементарных зарядов) полное разделение макроиона и противоионов в растворе невозможно, т.к. требует чрезвычайно большой энергии для совершения работы против сил электростатического притяжения. В результате значительная часть противоионов прочно связана с макроионом и не может быть отделена от него даже в электрическом поле.

Такие противоионы перемещаются вместе с клубком и носят название **связанных (или сконденсированных) противоионов**.

Доля связанных низкомолекулярных ионов определяется химической природой полиэлектrolита и плотностью заряда на макромолекуле, но практически не зависит от молекулярной массы полимера. Очевидно, что связывание обусловлено электростатическим притяжением противоположно заряженных ионов, но может также дополняться и более специфическими взаимодействиями, например, донорно-акцепторными.

---

Доля связанных противоионов, которые в электрическом поле двигаются вместе с макроионом, возрастает с увеличением плотности заряда на макромолекуле и для полностью заряженных макромолекул варьируется в диапазоне от 40 до 80%. Остальные, несвязанные противоионы двигаются в растворе независимо от макроиона.

---

Связанные и несвязанные противоионы находятся в состоянии динамического равновесия. Очевидно, что наличие несвязанных противоионов должно вносить существенный вклад в физико-химическое поведение растворов полиэлектrolитов, в первую очередь, в осмотические процессы.

## Осмотическое давление раствора полиэлектrolита

---

**Осмотическое давление** — это давление на полупроницаемую мембрану в условиях одностороннего массопереноса растворителя (*осмос*) в ячейку с раствором.

---

Простейший прибор для измерения осмотического давления (см. *Осмотическое давление раствора*) состоит из двух ячеек (ячейка с чистым растворителем и ячейка с раствором), отделенных полупроницаемой мембраной, т.е. мембраной, проницаемой только для молекул низкомолекулярных компонентов раствора (в нашем случае — растворитель и противоионы) и непроницаемой для макромолекул растворенного полиэлектrolита.

В случае *бессолевого водного раствора полиэлектrolита* ячейка с раствором содержит макроионы и противоионы, причем несвязанные противоионы, как и молекулы воды, могут свободно проходить через мембрану. Однако этого не происходит, т.к. перенос противоионов в ячейку с растворителем приводил бы к нарушению электронейтральности раствора. Поэтому **несвязанные противоионы практически не проходят через мембрану и остаются в ячейке с полиэлектrolитом.**

Согласно закону Вант-Гоффа осмотическое давление раствора  $\pi$  выражается как

$$\pi = \nu RT, \quad (1)$$

где  $\nu$  – общая мольная концентрация всех частиц (макроионов и противоионов) в растворе.

Если концентрация макромолекул  $\nu_P$ , степень полимеризации полиэлектrolита  $P$  и полимер содержит ионогенные группы в каждом звене, то мольная концентрация диссоциирующих групп равна  $\nu_m = P\nu_P$ , а мольная концентрация несвязанных противоионов будет равна  $\alpha\Phi\nu_m$ , где  $\alpha$  – степень диссоциации полиэлектrolита,  $\Phi$  – доля несвязанных противоионов в растворе.

Тогда

$$\nu = \nu_P + \alpha\Phi\nu_m.$$

Это выражение может быть переписано следующим образом:

$$\nu = \nu_P + \alpha\Phi\nu_m = \frac{\nu_m}{P} + \alpha\Phi\nu_m = \nu_m \left( \frac{1}{P} + \alpha\Phi \right).$$

Так как для полимеров  $P \sim 10^2 - 10^4$ , можно считать, что  $1/P \rightarrow 0$ . В то же время величина  $\alpha\Phi \approx 0,3 - 0,6 \approx const$ . Ее постоянство обусловлено антибатным характером изменения величин  $\alpha$  и  $\Phi$ : чем выше степень диссоциации (т.е. плотность заряда на макромолекуле), тем больше доля связанных противоионов и меньше величина  $\Phi$ . Окончательно получаем

$$\alpha\Phi \gg \frac{1}{P},$$

следовательно, для осмотического давления бессолевого раствора полиэлектrolита имеем

$$\pi = \nu RT = RT\nu_m \left( \frac{1}{P} + \alpha\Phi \right) \cong RT\alpha\Phi\nu_m.$$

Полученная запись закона Вант-Гоффа свидетельствует, что **осмотическое давление бессолевого раствора полиэлектrolита практически полностью обусловлено осмотическим давлением несвязанных противоионов.** Поэтому, в отличие от осмометрии недиссоциирующих полимеров (см. Уравнение состояния раствора полимера), в данном случае ни молекулярную массу, ни термодинамическое качество растворителя для макромолекул полиэлектrolита оценить невозможно.

В случае *солевого водного раствора полиэлектролита* ячейка с раствором содержит макроионы, противоионы и ионы низкомолекулярной соли, которые могут проходить через мембрану в ячейку с растворителем, но только не нарушая электронеutrальность раствора в каждой из ячеек.

Пусть после установления термодинамического равновесия в системе молярная концентрация соли в ячейке с полиэлектролитом будет равна  $v_s$ , а в ячейке с растворителем –  $v'_s$ , причем  $v'_s > v_s$ . Данное неравенство означает, что полиэлектролит вытесняет низкомолекулярную соль из ячейки, занятой его макромолекулами. Явление неравномерного распределения низкомолекулярных ионов соли между двумя ячейками, разделенными полупроницаемой мембраной, в присутствии полиэлектролита носит название *эффект Доннана* и количественно

выражается *отношением Доннана*  $r_D = \frac{v'_s}{v_s} > 1$ . Отношение Доннана тем больше, чем больше средний заряд макроиона и чем меньше концентрация низкомолекулярного электролита.

---

Эффект Доннана возникает, когда полиэлектролит отделен от остального раствора определенной границей, непроницаемой для макромолекул и проницаемой для малых молекул и ионов. Этот эффект универсален и наблюдается не только в условиях осмометрии. Ярким примером проявления эффекта Доннана является функционирование биологической клетки, которая содержит сравнительно большие количества полиэлектролитов (до 10 масс. % сухого вещества), преимущественно полиамфолитов. Концентрация полиэлектролитных звеньев в клетке на порядок выше, чем концентрация окружающих клетку низкомолекулярных ионов. Из-за эффекта Доннана малые ионы практически не проникают внутрь клетки, что является важной составляющей механизма поддержания постоянства ее солевого состава.

Эффект Доннана наблюдается также при отделении раствора, содержащего макроионы, от раствора без макроионов, например, при седиментации, диффузии, электрофорезе и др. Доннановское распределение ионов необходимо учитывать при интерпретации результатов подобных экспериментов. Чтобы исключить эффект Доннана, эксперимент проводят в присутствии избытка низкомолекулярного электролита.

---

Для солевого раствора полиэлектролита закон Вант-Гоффа (уравнение (1)) может быть записан, как и для недиссоциирующих полимеров, в форме вириального ряда или *уравнения состояния раствора полимера*:

$$\frac{\pi}{C} = RT \left[ \frac{1}{M_n} + A_2 C \right],$$

где  $C$  – концентрация полимера, г/л,  $M_n$  – среднечисловая молекулярная масса

полимера,  $A_2 = \frac{1}{4v_s} \left( \frac{\bar{Z}^2}{M_n^2} \right) = \frac{\rho^2}{4v_s}$  – второй вириальный коэффициент

(характеристика термодинамического качества растворителя),  $\rho = \frac{\bar{Z}}{M_n}$  – плотность

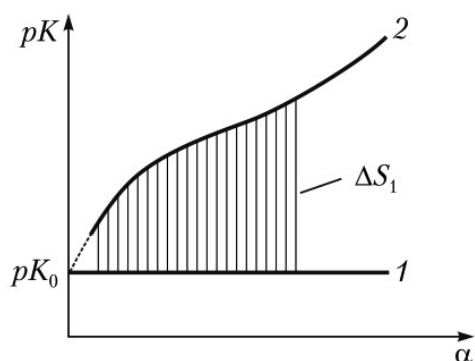
заряда макромолекулы полиэлектролита,  $\bar{Z}$  – средний заряд макроиона.

В отличие от растворов недиссоциирующих полимеров в солевых растворах полиэлектролитов второй вириальный коэффициент всегда больше нуля ( $A_2 > 0$ ), что свидетельствует о положительном отклонении поведения растворов полиэлектролитов от поведения *идеального раствора*. Положительное отклонение обусловлено увеличением энтропии вследствие высвобождения большого количества противоионов при диссоциации. Степень отклонения от идеальности возрастает с увеличением плотности заряда полиэлектролита и уменьшается с увеличением концентрации низкомолекулярной соли в растворе.

## Ионизационное равновесие в бессолевых растворах полиэлектролитов

В общем случае диссоциация электролита описывают параметром  $pK = -\log K$ , где  $K$  – константа диссоциации.

Для низкомолекулярного электролита  $pK$  является истинной константой, не зависящей от степени диссоциации  $\alpha$  (рис.1, кривая 1).



Диссоциация электролита, например, кислоты наблюдается, когда образовавшийся протон  $H^+$  преодолевает электростатическое притяжение противоположно заряженной кислотной группы и уходит в объем раствора.

Рис. 1. Зависимость величины  $pK$  от степени диссоциации  $\alpha$  для слабых низкомолекулярной (1) и высокомолекулярной кислот (2)

В случае слабой поликислоты первый диссоциирующий протон преодолевает притяжение одной ионизованной кислотной группы и его константа диссоциации равна  $K_0$ . Вследствие цепного строения поликислоты второй уходящий протон должен преодолеть электростатическое притяжение уже двух отрицательно заряженных групп, и поэтому его константа диссоциации  $K_2$  будет меньше –  $K_2 < K_0$ . Третий диссоциирующий протон должен преодолевать притяжение уже трех отрицательно заряженных кислотных групп ( $K_3 < K_2 < K_0$ ) и т.д. Диссоциация каждой последующей группы все более и более затруднена, константа ее диссоциации все меньше и меньше, следовательно, величина  $pK$  возрастает по мере увеличения степени диссоциации (рис. 1, кривая 2). Поэтому *при любых значениях степени диссоциации полиэлектролит является более слабым электролитом по сравнению с его низкомолекулярным аналогом*.

Таким образом, для полиэлектролитов  $pK$  является не истинной, а эффективной величиной ( $pK_{эф}$ ). Экстраполяция зависимости  $pK$  от  $\alpha$  к нулевому значению степени диссоциации позволяет получить величину характеристической  $pK$  или  $pK_0$ :  $pK_0 = \lim_{\alpha \rightarrow 0} pK_{эф}(\alpha)$  (рис. 1). Величина  $pK_0$  описывает диссоциацию

первой ионогенной группы и соответствует гипотетической диссоциации макромолекулы в отсутствии электростатических взаимодействий внутри клубка. Значение  $pK_0$  характеризует предельно достижимую константу диссоциации для данной поликислоты, т.е. ее максимальную силу как полиэлектролита.

Величину  $pK_{\text{эф}}$  можно представить как сумму характеристической  $pK_0$ , не зависящей от  $\alpha$ , и  $\Delta pK$ , которая является возрастающей функцией  $\alpha$ :

$$pK_{\text{эф}} = pK_0 + \Delta pK(\alpha).$$

Таким образом, *величина  $pK_0$  описывает гипотетическую диссоциацию полимерных звеньев в отсутствии их электростатического влияния друг на друга, а  $\Delta pK(\alpha)$  содержит информацию об электростатических взаимодействиях в полимерном клубке.*

Изменение свободной энергии диссоциации полиэлектролита  $\Delta G_{\text{дисс}}^0(\alpha_i)$  может быть представлена как

$$\Delta G_{\text{дисс}}^0(\alpha_i) = \Delta G_{\text{ион}}^0 + \Delta G_{\text{эл}}^0(\alpha_i),$$

где

$\Delta G_{\text{ион}}^0 = 2,3RTpK_0$  – изменение свободной энергии ионизации отдельного звена, независимое от  $\alpha$ ;

$\Delta G_{\text{эл}}^0(\alpha_i)$  – изменение свободной энергии, обусловленной работой против сил электростатического поля при пространственном разделении макроиона с зарядом  $Z_i$  и образовавшегося противоиона (электростатическая составляющая свободной энергии). Наличие этого слагаемого присуще только полиэлектролитам и не характерно для низкомолекулярных электролитов.

Важной характеристикой диссоциации полиэлектролита является интегральная электростатическая составляющая свободной энергии диссоциации макромолекулы от незаряженного состояния ( $\alpha = 0$ ) до степени диссоциации  $\alpha$ . Это величина обозначается как  $\Delta G_{\text{эл}(0 \rightarrow \alpha)}^0$  и пропорциональна заштрихованной площади  $\Delta S_1$  (рис. 1):

$$\Delta G_{\text{эл}(0 \rightarrow \alpha)}^0 = 2,3RT\Delta S_1 P,$$

где  $P$  – степень полимеризации.

Профиль зависимости  $pK$  от  $\alpha$  отражает конформационные перестройки макромолекулы при увеличении ее заряда. В ряде случаев такой конформационный переход удается зафиксировать и количественно определить его термодинамические характеристики.

Примером такой ситуации является процесс диссоциации поликислот, способных к образованию вторичных структур.

---

**Вторичная структура** – конформация макромолекулы, отличная от статистического клубка и стабилизированная специфическими взаимодействиями между звеньями макромолекулы.

Вторичной структурой в водном растворе обладает, например, полиметакриловая кислота. Гидрофобные взаимодействия боковых метильных групп приводят к сворачиванию полимерной цепи в компактный клубок. Гидрофобные метильные группы «спрятаны» внутри клубка, а гидрофильные карбоксильные группы расположены в наружном слое.

Другим примером поликислоты со вторичной структурой является полиглутаминовая кислота, макромолекулы которой образуют конформацию  $\alpha$ -спирали, стабилизированную системой внутримолекулярных водородных связей между группами  $-\text{NH}$  и  $-\text{C}=\text{O}$ . Каждое звено участвует в образовании двух водородных связей, что обеспечивает термодинамическую устойчивость изомера.

---

Вторичные структуры поликислот устойчивы только в неионизованном или слабоионизованном состоянии. Диссоциация приводит к разрушению вторичной структуры вследствие возрастающего электростатического отталкивания одноименно заряженных звеньев макромолекулы и, как результат, к конформационному переходу в состояние статистического клубка. Разрушение вторичных структур в полимерах всегда носит кооперативный (скачкообразный) характер и протекает в узком интервале изменения pH, когда электростатическая энергия отталкивания одноименно заряженных групп становится больше энергии стабилизации вторичной структуры.

**Кооперативный конформационный переход** проявляется в аномальном ходе кривых титрования по сравнению с аналогичными кривыми для полиэлектролитов, для которых образование вторичных структур не наблюдается. Для более глубокого понимания природы этого явления сравним поведение полиметакриловой (ПМАК) и полиакриловой кислот (ПАК) (рис. 2).

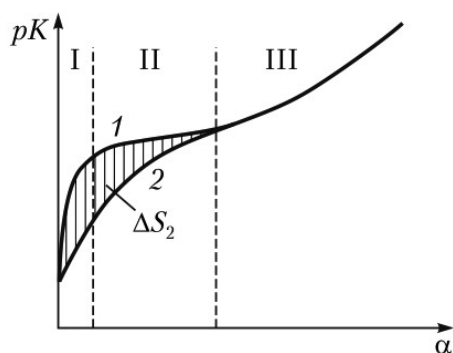


Рис. 2. Зависимость величины  $pK$  от степени диссоциации  $\alpha$  для полиметакриловой кислоты, обладающей вторичной структурой, (1) и полиакриловой кислоты, не обладающей таковой, (2) в бессолевом водном растворе

На кривой титрования полиметакриловой кислоты (рис. 2, кривая 1) можно выделить три участка.

На участке I наблюдается резкое увеличение  $pK$ , что отвечает ионизации структурированной формы поликислоты. Участок II соответствует разрушению вторичной структуры и переходу ПМАК из компактной конформации в конформацию статистического клубка. Ход зависимости  $pK$  от  $\alpha$  в этой области определяется тем, что возрастание  $pK$  с ростом заряда на цепи компенсируется разворачиванием цепи и уменьшением линейной плотности заряда. Участок III умеренного подъема кривой отвечает ионизации макромолекул в неструктурированной форме и полностью соответствует таковому для полиакриловой кислоты (рис. 2, кривая 2).

В этом случае полное изменение энергии Гиббса, приходящееся на моль звеньев, структурированной ПМАК можно представить как сумму трех составляющих – ионизационной, электростатической и конформационной:

$$\Delta G_{\text{полн}}^0 = \Delta G_{\text{ион}}^0 + \Delta G_{\text{эл}(0 \rightarrow \alpha)}^0 + \Delta G_{\text{конф}}^0,$$

а неструктурированной ПАК –

$$\Delta G_{\text{полн}}^0 = \Delta G_{\text{ион}}^0 + \Delta G_{\text{эл}(0 \rightarrow \alpha)}^0.$$

Очевидно, что разность  $\Delta S_2$  между площадью под кривой 1 и площадью под кривой 2 (заштрихована на рис. 2) пропорциональна  $\Delta G_{\text{конф}}^0$ :

$$\Delta G_{\text{конф}}^0 = 2,3RT\Delta S_2.$$

Таким образом, при данной температуре сравнение кривых титрования структурированного и неструктурированного полиэлектролита (рис. 2) позволяет определить энергию Гиббса конформационного перехода структурированного полиэлектролита. Выполнив титрование при разных температурах и рассчитав  $\Delta G_{\text{конф}}^0$  для разных температур, можно найти изменения энтальпии и энтропии при конформационном переходе, которые позволяют судить о природе сил, стабилизирующих вторичную структуру полиэлектролита.

## Гидродинамические свойства разбавленных растворов полиэлектролитов

Изучение закономерностей вязкого течения растворов полимеров весьма информативно с точки зрения количественных оценок молекулярно-массовых характеристик вещества и размера макромолекул (см. *Растворы полимеров, Вязкость, Вязкость характеристическая*). Более того, основной гидродинамический параметр раствора – *вязкость* – чрезвычайно чувствителен к изменениям конформации макромолекул, и вискозиметрия служит простым и наглядным экспериментальным методом исследования конформационных перестроек полимерных цепей.

---

Согласно уравнению Флори-Фокса для разбавленных растворов полимеров приведенная вязкость  $\eta_{\text{пр}}$  пропорциональна отношению объема макромолекулы  $V_m$  к ее молекулярной массе  $M$ :

$$\eta_{\text{пр}} \sim \frac{kV_m}{M},$$

где  $k$  – числовой коэффициент, связанный с формой частиц. Поскольку молекулярная масса при конформационных переходах не изменяется, можно записать:

$$\eta_{\text{пр}} \sim kV_m.$$

Таким образом, **изменения в конформационном состоянии макромолекул, приводящие к изменению их объема и формы, четко проявляются в изменении величины приведенной вязкости раствора полимера.**

---

В отличие от неионогенных полимеров конформационное поведение макромолекул полиэлектролитов более разнообразно, что связано с влиянием диссоциации на размеры и форму макромолекул. Помимо температуры, химической природы полимера и растворителя, на конформации макромолекул полиэлектролитов существенное влияние оказывают рН раствора, степень связывания макроионами противоионов, концентрация полиэлектролита, химическая природа и концентрация низкомолекулярной соли.

Так, например, для бессолевого водного раствора полиакриловой кислоты (ПАК) зависимость приведенной вязкости от рН проходит через максимум (рис. 3а), который имеет место при степени диссоциации  $\alpha \sim 0,5 - 0,8$ .

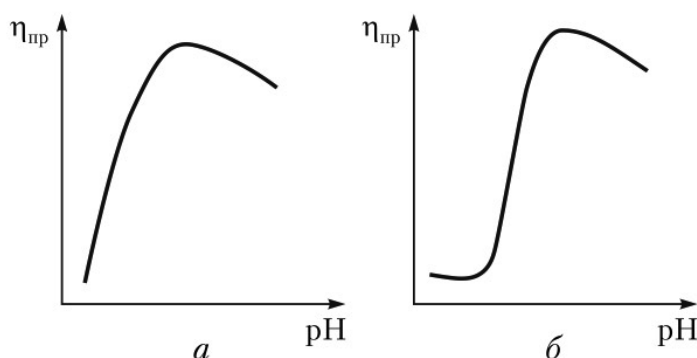


Рис. 3. Зависимости приведенной вязкости  $\eta_{пр}$  от рН бессолевого водного раствора полиакриловой (а) и полиметакриловой кислот (б)

Подобный характер зависимости можно объяснить следующим образом. Макромолекула ПАК находится в растворе в конформации статистического клубка. При повышении рН, например за счет добавлении щелочи, *поликислота* превращается в *полисоль*, хорошо диссоциирующую в воде. По мере роста рН нейтральные карбоксильные группы заменяются на отрицательно заряженные карбоксилатные. Это приводит к **полиэлектrolитному набуханию** (разворачиванию) макромолекулярных клубков за счет электростатического отталкивания одноименно заряженных групп. Рост размеров макромолекулы закономерно сопровождается увеличением приведенной вязкости.

Дальнейшее увеличение рН сопровождается ростом степени ионизации макромолекул и количества противоионов в растворе. Именно увеличение числа противоионов (или, в общем случае, увеличение ионной силы раствора) приводит к экранированию зарядов на цепи, уменьшению эффективного заряда макромолекулы и ослаблению электростатического отталкивания внутри клубка. Эти факторы определяют компактизацию (сворачивание) макромолекулы, и, как результат, снижение приведенной вязкости раствора.

Зависимость  $\eta_{пр}$  от рН для полиметакриловой кислоты (ПМАК) аналогична таковой для полиакриловой, но имеет начальный горизонтальный участок в области низких рН (рис. 3б). Этот участок соответствует участку I кривой титрования этой поликислоты (рис. 2, кривая 1) и обусловлен образованием в области низких значений рН компактной вторичной структуры ПМАК, описанной выше.

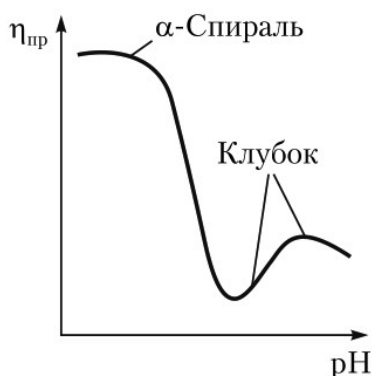
Еще более наглядна картина конформационных перестроек полиглутаминовой кислоты, проявляющаяся в зависимости приведенной вязкости от рН (рис. 4).

При низких значениях рН макромолекулы полиглутаминовой кислоты (ПГК) практически не диссоциированы и имеют стержнеобразную конформацию  $\alpha$ -спирали, что определяет высокую приведенную вязкость раствора. Появление заряда на макромолекуле по мере роста рН вызывает разрушение спиральной конформации, переход в конформацию статистического клубка и закономерное падение вязкости



раствора. Дальнейшее изменение приведенной вязкости с увеличением pH раствора обусловлено набуханием заряжающихся макромолекулярных клубков ПГК. Этот участок зависимости приведенной вязкости от pH аналогичен таковым для ПАК и ПМАК (рис 3).

Заметим, что сильная зависимость приведенной вязкости от pH наблюдается и для слабых полиоснований, макромолекулы которых заряжаются при понижении pH.



Для водных растворов сильных полиэлектролитов экстремальная зависимость приведенной вязкости от pH не характерна, так как в этом случае макромолекулы максимально заряжены и имеют развернутую форму при любом значении pH.

Рис. 4. Зависимость приведенной вязкости  $\eta_{пр}$  от pH бессолевого водного раствора полиглутаминовой кислоты

В режиме солевого раствора ионы низкомолекулярного электролита распределяются в системе крайне неравномерно. Противоположно заряженные (по отношению к макромолекуле) ионы «втягиваются» внутрь клубка, а одноименно заряженные «выталкиваются» из микрообъема, занятого заряженным клубком.

Противоионы низкомолекулярной соли внутри клубка экранируют заряженные группы, уменьшая тем самым эффективный заряд макроиона. В результате полиэлектролитный клубок принимает более компактную конформацию, а приведенная вязкость его раствора понижается. В избытке низкомолекулярной соли конформация клубка близка к его конформации в неионизированном состоянии.

Количественно влияние химической природы и концентрации низкомолекулярной соли на конформационную изомерию, и, как результат, на гидродинамические свойства растворов полиэлектролитов описывают в терминах **ионной силы** раствора.

---

**Ионная сила раствора** ( $I$ ) – полусумма произведений мольных концентраций всех ионов

$$v_i \text{ на квадрат их заряда } Z_i: I = \frac{1}{2} \sum_i v_i Z_i^2.$$


---

**При постоянной pH увеличение ионной силы раствора полиэлектролита приводит к экранированию электростатических взаимодействий, компактизации макромолекулярных клубков и уменьшению приведенной вязкости раствора.**

Ионная сила раствора варьируется

1. изменением концентрации полиэлектролита (бессолевой водный раствор);
2. изменением концентрации низкомолекулярной соли (солевой раствор при постоянной концентрации полиэлектролита).

В первом случае (бессолевого водный раствор полиэлектролита) увеличение концентрации полимера сопровождается увеличением ионной силы раствора, в результате чего кривые зависимости приведенной вязкости от pH «сглаживаются» и характерные максимумы становятся менее выраженными (рис. 5).

Изменение собственной ионной силы при изменении концентрации бессолевого раствора полиэлектролита существенно влияет на характер концентрационной зависимости приведенной вязкости раствора. Напомним, что для незаряженных полимеров приведенная вязкость линейно убывает с уменьшением концентрации раствора, стремясь к своему пределу – характеристической вязкости (см. *Вязкость характеристическая*).

Бессолевые растворы полиэлектролитов демонстрируют аномальное поведение – их приведенная вязкость нелинейно растет с уменьшением концентрации полимера (рис. 6, кривая 1), что делает невозможным определение характеристической вязкости раствора.

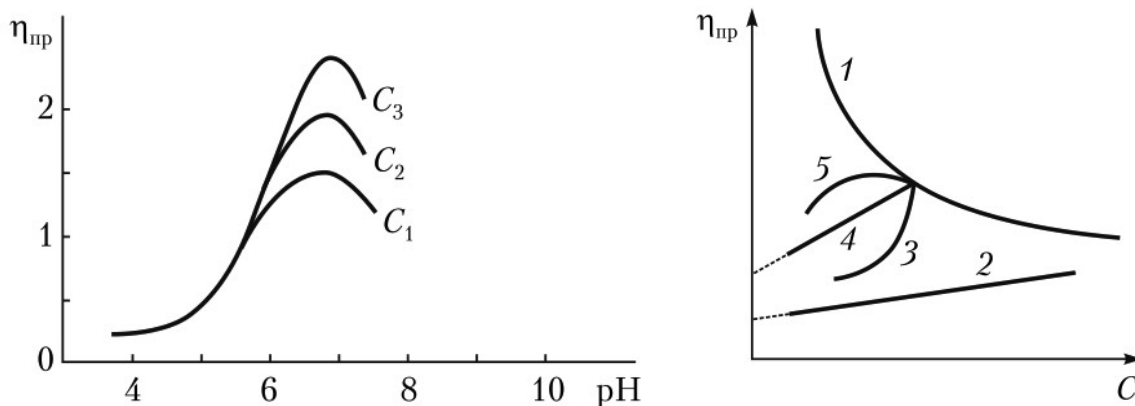


Рис. 5 (слева). Зависимость приведенной вязкости  $\eta_{пр}$  от pH бессолевых водных растворов полиакриловой кислоты с концентрациями  $C_1 < C_2 < C_3$ .

Рис. 6 (справа). Зависимость приведенной вязкости  $\eta_{пр}$  от концентрации  $C$  для бессолевого (1) и солевых водных растворов полиэлектролита (2 – 5). Пояснения в тексте.

Возрастание приведенной вязкости бессолевого водного раствора полиэлектролита при разбавлении вызвано упомянутым выше полиэлектролитным набуханием. При разбавлении концентрация несвязанных противоионов в растворе уменьшается. Согласно принципу Ле Шателье, это приводит к выходу части связанных противоионов из клубка в раствор. В результате уменьшается экранирование заряженных групп макроиона, что вызывает усиление их взаимного отталкивания и набухание клубка.

---

Возрастает именно приведенная вязкость, которая, как и характеристическая, пропорциональна эффективному объему, занимаемому макроионом в растворе. Удельная вязкость раствора полиэлектролита при разбавлении падает.

---

Полиэлектrolитное набухание можно устранить либо в присутствии избытка соли, либо используя неводный растворитель с низкой диэлектрической проницаемостью, в котором электролитическая диссоциация практически полностью подавлена (например, ПМАК в абсолютном метаноле или ПАК в диоксане). В этом случае соответствующая зависимость (2) на рис. 6 прямолинейна, что делает возможным определение характеристической вязкости раствора и молекулярно-массовых параметров полиэлектролита.

Рассмотрим разбавление бессолевого водного раствора полиэлектролита раствором низкомолекулярной соли определенной мольной концентрации. Если при этом ионная сила раствора соли, взятого для разбавления, больше ионной силы исходного раствора полиэлектролита (избыток низкомолекулярной соли), то зависимость приведенной вязкости от концентрации выражается вогнутой кривой (рис. 6, кривая 3). Если же ионная сила раствора соли меньше ионной силы исходного раствора полиэлектролита (недостаток низкомолекулярной соли), наблюдается выпуклая кривая разбавления (рис. 6, кривая 5).

Наибольший интерес представляет *изоионное разбавление* при поддержании при каждой концентрации полиэлектролита постоянной ионной силы раствора. В этом случае концентрация компенсирующих противоионов в растворе и в молекулярных клубках при разбавлении не изменяется, размеры клубков остаются постоянными, а полиэлектролит ведет себя как незаряженный полимер – приведенная вязкость линейно падает с уменьшением концентрации полимера (рис. 6, зависимость 4). Таким образом, в режиме изоионного разбавления метод вискозиметрии можно использовать для определения молекулярно-массовых характеристик полиэлектролита, как и для упомянутых выше систем, поведение которых описывается зависимостью (2) на рис. 6.

---

В режиме изоионного разбавления для поддержания постоянной ионной силы раствора необходимо компенсировать ее уменьшение при разбавлении введением в раствор определенного количества низкомолекулярного электролита.

Суммарная эффективная ионная сила раствора  $I$  определяется суммой ионных сил низкомолекулярного электролита  $I_S$  и полиэлектролита  $I_{ПЭ}$ :  $I = I_S + I_{ПЭ}$ . Если каждое мономерное звено полиэлектролита несет одну ионогенную группу и при диссоциации приобретает единичный заряд, то, можно записать

$$I_{ПЭ} = \nu_m \alpha \Phi,$$

где  $\nu_m$  – мольная концентрация полиэлектролитных звеньев (в осново-моль/л),  $\alpha$  – степень диссоциации и  $\Phi$  – доля несвязанных собственных противоионов полиэлектролита.

На практике выполняют разбавления водного раствора полиэлектролита растворами соли разных концентраций до тех пор, пока не получают прямолинейную зависимость (4) (рис. 6).

---

## Правило фаз Гиббса –

соотношение, связывающее число компонентов термодинамически равновесной системы  $K$ , фаз  $\Phi$  и термодинамических степеней свободы  $C$ , т.е. число независимых термодинамических переменных (температура, концентрация, давление и пр.), которые можно произвольно изменять, не изменяя числа фаз в системе и не нарушая ее равновесия.

В случае конденсированных несжимаемых систем, когда влиянием давления можно пренебречь, правило фаз Гиббса записывается как  $C = K - \Phi + 1$ .

Для полимерного раствора, т.е. системы «полимер–растворитель»  $K = 2$  и  $\Phi = 1$ . Следовательно,  $C = 2$ , и степенями свободы являются температура и концентрация.

Графическим выражением правила фаз Гиббса является диаграмма состояния или *фазовая диаграмма*, которая для двухкомпонентных систем «полимер–жидкость» представляет собой кривую растворимости или кривую взаимного смешения компонентов.

## Предельная температура полимеризации –

температура, при которой в полимеризационной системе устанавливается полимеризационно-деполимеризационное равновесие (см. *Полимеризация*).

Различают верхнюю и нижнюю предельные температуры полимеризации –  $T_{\text{пр}}^{\text{в}}$  и  $T_{\text{пр}}^{\text{н}}$ , соответственно.

Первая из них наблюдается для мономеров, при полимеризации которых  $\Delta S < 0$  и  $\Delta H < 0$ . В этом случае полимеризация возможна лишь при  $T < T_{\text{пр}}^{\text{в}}$ , а при  $T > T_{\text{пр}}^{\text{в}}$  выгодна деполимеризация.

Если при полимеризации  $\Delta S > 0$  и  $\Delta H > 0$ , система характеризуется нижней предельной температурой полимеризации, и полимеризация протекает при  $T > T_{\text{пр}}^{\text{н}}$ , а при  $T < T_{\text{пр}}^{\text{н}}$  идет деполимеризация.

## Природные полимеры –

см. *Полимеры природные*.

## Промышленный синтез полимеров –

основан на совокупности научно-технологических решений, направленных на получение полимеров с заданными характеристиками методами *полимеризации* и *поликонденсации*.

### 1. Промышленные методы полимеризации

#### 1.1. Полимеризация в массе (полимеризация в блоке, блочная полимеризация).

##### **Состав полимеризационной системы:**

Мономер, растворимый в мономере инициатор.

##### **Преимущества** метода:

- Высокая чистота продукта, т.к. исходная полимеризационная система содержит только мономер и инициатор.
- Высокий выход, близкий к 100 %.
- Прямой способ приготовления не просто материала, а конечного изделия требуемой формы без дополнительной переработки, т.к. реакция идет до полного исчерпания мономера, а полученный монолит имеет конфигурацию используемой полимеризационной формы.
- Высокие молекулярные массы (до  $10^6$ ).

### **Недостатки** метода:

- Возрастающая по мере протекания реакции вязкость полимеризационной системы (гель-эффект, см. *Полимеризация радикальная*) вплоть до ее полного затвердевания на конечной стадии процесса затрудняет отвод выделяющегося тепла и требует эффективного теплосъема для предотвращения перегрева полимеризата.
- Отмеченные осложнения с теплосъемом определяют ограничения по объему и толщине конечных изделий. Например, толщина листов полиметилметакрилата, полученных полимеризацией в массе, не превышает 50 мм.
- Объемная усадка полимеризационной системы (до 25 об.%) требует в ряде случаев (например, при получении листовых изделий) постоянной «подгонки» полимеризационной формы под уменьшающийся объем полимеризата.
- Полный технологический цикл включает несколько стадий, различающихся по температурным режимам.

---

Полимеризацию в массе в основном используют для производства изделий на основе поли(мет)акрилатов и полистирола.

---

## **1.2. Полимеризация в растворе**

### **Состав полимеризационной системы:**

Раствор мономера (не более 20%) в дисперсионной среде (растворитель), инициатор.

---

**Требования к растворителю:** отсутствие химического взаимодействия с инициатором, низкие константы передачи.

**Два варианта процесса:** дисперсионная среда является растворителем и для мономера, и для образующегося полимера («лаковый способ») (1) либо растворяет лишь мономер, но не полимер (2). В последнем случае образующийся полимер выпадает в осадок и должен быть выделен фильтрованием.

---

### **Преимущества** метода:

Эффективный отвод выделяющегося тепла через дисперсионную среду (растворитель).

### **Недостатки** метода:

- Дополнительные стадии подготовки раствора, отделения и регенерации растворителя, промывки и сушки полученного полимера.
- Низкие молекулярные массы полимера, т.к. концентрация мономера непрерывно убывает по мере протекания процесса и становится чрезвычайно малой на конечной стадии.
- Низкий выход.

---

Полимеризацией в растворе по радикальному механизму получают поливинилацетат, полистирол, политетрафторэтилен и ряд поли(мет)акрилатов, включая полиметилметакрилат, полиакрилонитрил, полиакриламид и полиакриловую кислоту. Используя ионный и координационно-ионный механизмы, получают стереорегулярный 1,4-цис-полиизопрен, полибутадиен, полипропилен, статистический и блок-сополимер бутадиена и стирола и т.д.

---

### 1.3. Полимеризация в суспензии (суспензионная полимеризация, бисерная полимеризация)

#### **Состав полимеризационной системы:**

Дисперсия мономера с инициатором (частицы размером  $0.01 \div 1$  мм) в жидкой среде, в большинстве случаев, в воде. Соотношение мономер/вода обычно лежит в пределах  $0.25 - 0.5$ .

---

Суспензию стабилизируют водорастворимыми полимерами (поливиниловый спирт, желатин, полиакриловая кислота и т.д.), а также твердыми порошками талька, глины,  $MgCO_3$ ,  $MgO$ ,  $Al(OH)_3$  и пр. В процессе полимеризации также применяют интенсивное перемешивание для предотвращения коалесценции частиц.

---

#### **Преимущества метода:**

Полимеризацию в каждой частице или капле суспензии можно рассматривать как микроблочную полимеризацию. Малый размер частиц обеспечивает эффективный отвод выделяющегося тепла.

#### **Недостатки метода:**

- Дополнительные стадии подготовки суспензии, отделения и регенерации дисперсионной среды и стабилизатора, промывки и сушки полученного полимера.
- Низкие молекулярные массы полимера.

---

Конечный продукт получают в виде частиц, напоминающих бисер. Отсюда название «бисерная полимеризация». Размер частиц зависит от природы мономера и стабилизатора, а также от интенсивности перемешивания. Наиболее часто суспензионную полимеризацию используют для получения бисера полистирола.

---

### 1.4. Полимеризация в эмульсии (эмульсионная полимеризация)

#### **Состав полимеризационной системы:**

1. стабилизированные эмульгатором **капли мономера** размером  $1 \div 10$   $\mu m$  ( $10^{16}$  частиц в  $1 m^3$ ),
2. **мицеллы эмульгатора** размером  $\sim 0.01$   $\mu m$  ( $10^{23}$  частиц в  $1 m^3$ ), содержащие мономер,
3. **дисперсионная среда** – водный насыщенный раствор эмульгатора, мономера и нерастворимого в мономере радикального инициатора.

---

#### **Механизм эмульсионной полимеризации.**

Инициирование (обычно окислительно-восстановительного типа) и рост первичных макрорадикалов начинается в дисперсионной водной среде. В мицеллах и каплях мономера инициирования невозможно, т.к. инициатор нерастворим в мономере

По мере роста гидрофобность полимерных цепей увеличивается, что заставляет их диффундировать из дисперсионной водной среды в частицы, содержащие мономер, т.е. в капли и мицеллы. С учетом того, что размер мицелл на 2 – 3 порядка меньше размера капель мономера, а количество мицелл на 7 порядков больше, суммарная площадь поверхности мицелл превышает суммарную площадь капель мономера на несколько порядков величины. В результате, практически все растущие цепи сосредоточены в мицеллах, поскольку вероятность встречи макрорадикала с мицеллой несравнимо выше, чем с каплей мономера.

Рост цепей в мицеллах происходит за счет миграции молекул мономера из дисперсионной среды внутрь мицелл. По мере протекания полимеризации мицеллы превращаются в латексные частицы коллоидного размера, окруженные слоем эмульгатора.

Обеднение дисперсионной среды молекулами мономера (снижение концентрации мономера ниже концентрации насыщенного раствора) вызывает постепенное растворение капель мономера. Таким образом, полимеризация идет путем последовательного транспорта молекул мономера из капель в мицеллы через дисперсионную среду. Иными словами, капли мономера служат своеобразным «депо», дозированно поставляющим мономер в локальные зоны реакции – мицеллы.

Параллельно с этим в водной среде происходит инициирование новых макрорадикалов. В случае, когда новый радикал проникает в уже «занятую» мицеллу, происходит обрыв цепи.

Данный механизм полимеризации делает невозможным обрыв «изолированных» макрорадикалов из разных латексных частиц, что приводит к значительному росту концентрации макрорадикалов по сравнению с другими процессами при прочих равных условиях. Это позволяет получать полимеры с высокой молекулярной массой при скоростях реакции, значительно превышающих скорости полимеризации в блоке и растворе.

#### **Кинетические особенности процесса.**

Концентрации как мономера, так и инициатора не влияют на скорость полимеризации, которая зависит, в основном, от количества мицелл или, в свою очередь, от концентрации эмульгатора.

Степень полимеризации определяется средним временем роста макроцепи в мицелле, т.е. временем ожидания обрыва, который практически мгновенно происходит при проникновении в мицеллу первичного радикала из дисперсионной среды. Следовательно, степень полимеризации обратно пропорциональна скорости инициирования полимеризации или концентрации инициатора в дисперсионной среде:  $\bar{P}_n \approx 1/[I]$ , где  $[I]$  – концентрация инициатора.

Напомним, что для блочной полимеризации  $\bar{P}_n \approx 1/[I]^{1/2}$ .

**Конечный продукт** – латекс с размерами частиц от 0.05 до 0.15  $\mu\text{m}$ .

---

#### **Преимущества** метода:

- Легкость отвода выделяющегося тепла.
- Непрерывная схема процесса.
- Высокие скорости процесса.
- Высокие молекулярные массы.
- Латексы как конечные продукты процесса находят широкое применение без переработки.

#### **Недостатки** метода:

- Выделение и очистка полимера, когда латекс не является конечным продуктом.
  - Загрязнение полимера эмульгатором и другими ингредиентами.
- 

Полимеризацией в эмульсии по радикальному механизму получают поливинилацетат, полистирол, ряд поли(мет)акрилатов, а также их сополимеры с бутадиеном.

---

Для получения гидрофильных полимеров применяют **инверсионную полимеризацию в эмульсии**, когда в качестве дисперсионной среды используют растворы эмульгатора и инициатора в углеводородах.

## 2. Промышленные методы поликонденсации

**2.1. Поликонденсация в расплаве** – способ проведения процесса, когда образующийся полимер находится в расплавленном состоянии. Температура реакции на 10 – 20°C превышает температуру плавления или размягчения полимера. На конечной стадии в реакторе создают высокий вакуум, что позволяет достичь наиболее полного удаления выделяющихся в реакции низкомолекулярных соединений. Основной промышленный метод линейной поликонденсации.

**Преимущества** метода:

- Сравнительно простая технологическая схема.
- Высокий выход полимера.
- Высокая чистота продукта.
- Возможен непрерывное использование полученного расплава полимера для переработки методами экструзии, литья, формования и т.д.

**Недостатки** метода:

- Круг исходных веществ ограничен только термически устойчивыми мономерами.
- Большая длительность и высокие температуры процесса.

## 2.2. Поликонденсация в растворе

**Состав реакционной системы:**

Мономеры и растворитель.

---

**Варианты** реакционных систем включают следующие случаи:

- мономеры и образующийся полимер растворимы в реакционной среде;
  - мономеры и образующийся полимер частично растворимы в реакционной среде;
  - мономеры полностью растворимы в реакционной среде, а образующийся полимер выпадает из раствора;
  - мономеры частично (до 50%) растворимы в реакционной среде, а образующийся полимер полностью растворим.
- 

**Преимущества** метода:

- Относительно мягкие условия проведения процесса.
- Растворитель частично выполняет функцию катализатора реакции.
- Значительно облегчен вывод из сферы реакции низкомолекулярного продукта.
- Эффективный отвод выделяющегося тепла.
- Возможность непрерывного использования полученных в конечном итоге растворов полимера для изготовления волокон и пленок.

**Недостатки** метода:

В ряде случаев растворитель может способствовать протеканию нежелательных химических процессов – обменных реакций, дезактивирования и блокирования функциональных групп, внутримолекулярной циклизации.

Обратимую поликонденсацию в растворе проводят достаточно редко. Наиболее широкое применение нашла необратимая поликонденсация в растворе.

**2.3. Поликонденсация на границе раздела фаз** (межфазная поликонденсация) – разновидность поликонденсации в растворе, при которой полимер образуется на границе раздела двух несмешивающихся жидких фаз (1) или жидкости и газа (2). Гетерогенный необратимый процесс, скорость которого лимитируется скоростью



диффузии реагентов. Межфазную поликонденсацию легко совместить с непрерывным получением из образующегося полимера волокон и пленок. К недостаткам метода относят невысокая чистота и неоднородность полученных полимеров.

### **2.3.1. Поликонденсация на границе раздела двух несмешивающихся жидких фаз**

В этом варианте обычно используют мономеры с высокой реакционной способностью, т.к. время контакта реагентов мало, а температуры процесса невысоки. На выход полимера и его молекулярную массу оказывает существенное влияние последовательность введения реагентов в сферу реакции. Подача компонентов в зону реакции регулируется скоростью их диффузии к границе раздела фаз, поэтому отпадает необходимость соблюдения стехиометрического соотношения исходных компонентов. При этом молярные концентрации реагентов в зоне реакции должны быть одинаковы. Чем больше поверхностное натяжение на границе раздела фаз, тем выше масса образующегося полимера. Скорость процесса определяется скоростью обновления поверхности раздела фаз. Тип органического растворителя, который обычно подбирают опытным путем, определяет распределение реагентов между фазами, а также скорости основной и побочных реакций.

### **2.3.2. Поликонденсация на границе раздела жидкость – газ.**

В этом случае один из мономеров растворяют в воде, а другой в смеси с газом-носителем (азот, воздух, пары органических растворителей) пропускают через этот раствор.

## **Прочность полимеров –**

критическая величина напряжения, при которой происходит разрушение материала.

В условиях деформирования, эксплуатации или нагружения материала при достижении критической величины напряжения происходит его разрушение. Это критическое напряжение разрушения  $\sigma_p$  соответствует прочности материала, а величина деформации, при которой наблюдается разрушение, называется деформацией разрушения  $\epsilon_p$ .

Различают хрупкие материалы, разрушающиеся при небольших значениях деформации  $\epsilon_p$  (несколько %), и пластичные, разрушение которых происходит на стадии пластической деформации при высоких ее значениях (десятки–сотни процентов)  $\epsilon_p$ .

Для полимеров наблюдаются оба типа разрушения. Переход «хрупкость–пластичность» определяется целым набором факторов, таких как химическая структура полимера, параметры кристаллической структуры (степень кристалличности, распределение кристаллитов по размерам и дефектности), ориентация материала, соотношение температуры испытания и температур хрупкости и стеклования, скорость деформации и т.д.

Для полимеров учет всех указанных факторов является чрезвычайно сложной, многопараметрической задачей, поэтому рассмотрим лишь наиболее общие особенности разрушения материалов.

Прочность материала определяется энергией взаимодействия между атомами, атомными группами или молекулами, составляющими данное физическое тело. Умножение энергии единичной физической или химической связи на количество связей в поперечном сечении образца даёт величину теоретической прочности материала  $\sigma_{теор}$ . Значение теоретической прочности значительно (до порядка величины) превышает экспериментально полученные значения.

Для объяснения разницы значений теоретической и реальной прочности, Гриффит рассмотрел роль дефектов (поверхностных и объемных микротрещин) в процессе разрушения материала. Как поверхностная, так и объемная микротрещина имеет две поверхности, в результате чего возникает нескомпенсированность сил межмолекулярного взаимодействия. Рассмотрим эту ситуацию на примере модельного эллипсоидального объемного дефекта.

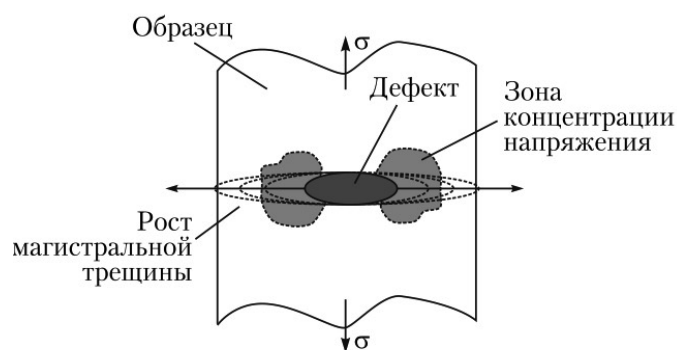


Рис. 1. Схематическое изображение механизма хрупкого разрушения материала

При приложении внешнего напряжения  $\sigma$  в устье дефекта или микротрещины происходит концентрация напряжения, и локализованное в этой зоне напряжение  $\sigma^*$  может превышать приложенное в несколько раз. Для эллипсоидального объемного дефекта величина  $\sigma^*$  определяется его геометрией и может быть выражена как

$$\sigma^* = \sigma \left( 1 + 2 \frac{a}{b} \right),$$

где  $a$  и  $b$  – большая и малая оси эллипса, соответственно.

Очевидно, что чем больше коэффициент сжатия эллипса  $a/b$ , т.е. чем острее устье эллипсоидального дефекта, тем больше локализованное напряжение в прилегающей области. Когда локализованное напряжение превышает энергию диссоциации физической или химической связи, дефект инициирует образование магистральной трещины, прорастание которой через образец вызывает, в конце концов, макроскопическое разрушение материала (Рис. 1).

В рамках **теории хрупкого разрушения Гриффита** механическая работа, подведенная к материалу, полностью тратится на образование новой поверхности при росте трещины. С этой точки зрения, выражение для прочности записывают следующим образом

$$\sigma_p = \sqrt{\frac{2\alpha E}{\pi l_0}},$$

где  $\alpha$  – поверхностная энергия,  $E$  – модуль упругости,  $l_0$  – длина исходного дефекта.

Теория Гриффита адекватно описывает разрушение хрупких полимеров, например, полистирола, атактического поливинилхлорида и полиметилметакрилата, особенно при пониженных температурах. Принципиальным результатом этой теории является количественная корреляция наблюдаемой на практике взаимосвязи между размером дефекта и прочностью материала.

Для пластичных аморфных и полукристаллических полимеров концентрация напряжения в устье дефекта приводит к развитию в этой области различного рода деформаций, связанных с перемещением сегментов, элементов кристаллической структуры и т.п. Подобные перегруппировки кинетических единиц сопровождаются внутренним трением, и часть избыточной механической энергии рассеивается в виде тепла. В результате развитие магистральной трещины затормаживается, и наблюдается отклонение экспериментальных результатов от теоретически предсказанных.

Основной недостаток теории Гриффита заключается в том, что этот подход предсказывает разрушение материала лишь при достижении критической величины напряжения. Иными словами, согласно Гриффиту, при более низких напряжениях разрушение не произойдет ни при каких условиях. Это противоречит реально наблюдаемому поведению, когда с течением времени тело разрушается под действием нагрузок, гораздо меньших, чем предсказаны теорией хрупкого разрушения. Это явление носит название *«усталость» материала*, и описывается **термокинетической теорией разрушения Журкова**.

Основополагающим понятием теории Журкова является *долговечность* – время от момента приложения нагрузки до момента разрушения материала. Природа такого поведения заключается в следующем.

Пусть при данной температуре  $T$  к телу приложено напряжение  $\sigma$ , намного меньшее, чем прочность материала. Очевидно, что в этих условиях мгновенного разрушения не происходит, но, однако, тело может разрушиться через определенный промежуток времени. Прогнозирование времени эксплуатации материалов и конструкций на их основе в заданных температурно-силовых условиях, т.е. их долговечности является одной из насущных задач материаловедения.

Единичная физическая или химическая связь находится под действием двух полей – механического  $\gamma\sigma$  и теплового  $kT$ . Разрушения связи не происходит, если сумма механической и тепловой энергии меньше энергии диссоциации связи  $E_d$ , т.е.  $\gamma\sigma + kT < E_d$ . Однако распределение тепловой энергии в физическом теле неоднородно, а носит флуктуационный характер. Это, в свою очередь, означает, что тепловая энергия может концентрироваться в локальном микрообъеме тела. В результате в данном микрообъеме указанная сумма механической и тепловой энергии может превысить энергию диссоциации связи и вызвать ее разрыв и образование дефекта. С течением времени подобные дефекты накапливаются в материале, что, в конце концов, приводит к макроскопическому разрушению материала.

Очевидно, что чем выше напряжение, тем выше вероятность разрыва связей при данной температуре и наоборот. С этой точки зрения, долговечность материала  $\tau$  записывают как

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U - \gamma\sigma}{RT}},$$

где  $U$  – энергия активации разрыва данной связи при  $\sigma \rightarrow 0$ .

Теория Журкова корректно описывает поведение материалов в определенном интервале приложенных напряжений. Сверху этот интервал ограничен критическим напряжением, предсказанным теорией Гриффита, а снизу – так называемым безопасным напряжением, которое не вызывает разрушения в течение бесконечно большого промежутка времени.

### **Факторы, контролирующие прочность полимеров**

Цепная химическая структура полимеров определяет ряд специфических особенностей их разрушения. В полимерах существуют два типа связей – ковалентные связи основной цепи и физические межцепные связи. Следовательно, разрушение полимеров может протекать за счет разрыва межмолекулярных физических взаимодействий и проскальзывания макроцепей друг относительно друга и/или разрыва макромолекул. Увеличение энергии внутримолекулярного взаимодействия за счет введения в макромолекулу ароматических и циклических атомных групп, а также двойных и тройных связей приводит к заметному увеличению прочности материала. К этому же ведет и увеличение энергии межмолекулярного взаимодействия при наличии в макромолекуле атомных групп, способных образовывать межцепные водородные связи, например, амидных, кислотных и спиртовых.

С точки зрения формирования надмолекулярных структур, рост прочности полимера обеспечивает его *кристаллизация* и, особенно, *ориентация*.

Одноосная ориентация является неотъемлемой стадией получения полимерных волокон путем их прядения из расплава или из раствора. В двухосно- и многоосноориентированном состоянии производят полимерные стекла и пленки. Со структурных позиций, ориентация заключается в параллельной укладке надмолекулярных образований (фибрилл), отдельных участков макромолекулы или вытянутых макроцепей в направлении действующей нагрузки. Ориентация облегчает кристаллизацию полимера и вносит дополнительный вклад в увеличение прочности конечного материала.

Предельным случаем ориентированного состояния является ситуация, когда все макромолекулы вытянуты вдоль оси нагружения. Такой материал получают с использованием современных методов переработки полимеров, например, геле-технологии.

На прочностные характеристики материала влияет также масштабный фактор. Замечено, что уменьшение диаметра как полимерных, так и неорганических волокон сопровождается заметным увеличением их прочности. Так, например, для полидиацетиленовых волокон уменьшение диаметра от 150 до 50 микрон приводит к увеличению прочности от 0,5 до 1,5 ГПа. Такое поведение связывают с тем, что при уменьшении диаметра волокна уменьшается его дефектность.

## Радикальная полимеризация –

см. *Полимеризация радикальная.*

## Разветвленные полимеры –

см. *Полимеры разветвленные.*

## Раствор идеальный –

модельная система, удовлетворяющая следующим условиям:

- теплота при растворении не выделяется и не поглощается (атермическое смешение);
- объем раствора равен сумме объемов компонентов;
- энтропия смешения является комбинаторной величиной и определяется только перестановками молекул растворителя и растворенного вещества;
- размеры молекул растворителя и растворенного вещества одинаковы;
- свойства раствора складываются аддитивно из свойств компонентов.

Основные законы, описывающие физикохимическое поведение идеальных растворов, – это закон Рауля и закон Вант-Гоффа. Для реального раствора положительное и отрицательное отклонения от идеальности описывает второй вириальный коэффициент *уравнения состояния полимерного раствора*. В  $\Theta$ -условиях реальный раствор полимера формально подчиняется упомянутым выше законам, выведенным для идеального случая.

## Растворение полимеров –

самопроизвольный процесс смешения полимера с низкомолекулярным растворителем, условием для которого является уменьшение энергии Гиббса  $\Delta G_{\text{см}} = G_{\text{р-ра}} - \Sigma G_{\text{комп}} < 0$ , где  $\Delta G_{\text{см}}$  – изменение энергии Гиббса при смешении (растворении),  $G_{\text{р-ра}}$  – энергия Гиббса раствора,  $\Sigma G_{\text{комп}}$  – сумма энергий Гиббса компонентов до растворения.

Учитывая связь энергии Гиббса с изменением энтальпии и энтропии смешения  $\Delta G_{\text{см}} = \Delta H_{\text{см}} - T\Delta S_{\text{см}} < 0$ , рассмотрим следующие варианты самопроизвольного растворения полимера.

**Экзотермическое растворение** ( $\Delta H_{\text{см}} < 0$ ) может сопровождаться как возрастанием ( $\Delta S_{\text{см}} > 0$ ), так и уменьшением энтропии ( $\Delta S_{\text{см}} < 0$ ) при условии  $|\Delta H_{\text{см}}| > |T\Delta S_{\text{см}}|$ . В первом случае энергия взаимодействия между разнородными молекулами больше, чем между однородными, и растворение наблюдается во всем доступном температурном интервале. Второй случай характерен для растворов

полярных полимеров в полярных растворителях. Уменьшение энтропии обусловлено иммобилизацией молекул растворителя в образующихся сольватных оболочках вокруг звеньев макроцепей. При повышении температуры такие системы расслаиваются, т.е. обладают *нижней критической температурой растворения*.

**Эндотермическое растворение** ( $\Delta H_{\text{см}} > 0$ ) происходит лишь в случае возрастания энтропии ( $\Delta S_{\text{см}} > 0$ ), причем  $|\Delta H_{\text{см}}| < |T\Delta S_{\text{см}}|$ . Это наблюдается для неполярных систем, которые расслаиваются при понижении температуры, т.е. обладают *верхней критической температурой растворения*.

**Атермическое растворение** ( $\Delta H_{\text{см}} = 0$ ) возможно только при возрастании энтропии ( $\Delta S_{\text{см}} > 0$ ) и наблюдается при растворении полимера в соответствующем ему гидрированном мономере, например, полиизобутилена в изооктане поливинилацетата в этилацетате. Отсутствие теплового эффекта означает, что и энергия взаимодействия, и средняя плотность упаковки молекул при растворении практически не меняются по сравнению с исходными компонентами.

## Растворы полимеров –

жидкие гомогенные системы, состоящие как минимум из двух компонентов, один из которых представляет собой полимер, а другой – низкомолекулярный растворитель.

Высокомолекулярные соединения не существуют в газообразном состоянии, вследствие чего информацию о размерах макромолекул и молекулярно-массовых характеристиках вещества получают, исследуя растворы полимеров. Данные исследования имеют и самостоятельное значение, так как синтез и переработку полимеров зачастую ведут с использованием растворов. При этом эксплуатационные характеристики конечного продукта в значительной степени зависят от физико-химических особенностей промежуточного растворенного состояния. Широко используемые в быту и технике гели, студни, пластифицированные полимеры и т.д. представляют собой комбинацию полимера с низкомолекулярной жидкостью, и их физико-механическое поведение напрямую определяется закономерностями взаимодействий «полимер–растворитель». Эти же закономерности отвечают и за стабильность свойств полимерных материалов при эксплуатации в контакте с агрессивными средами.

Таким образом, понятие «раствор» для высокомолекулярных соединений гораздо шире, чем для низкомолекулярных веществ, и включает практически весь спектр физико-химических взаимодействий «полимер–жидкость».

Растворы полимеров представляют собой истинные растворы, критериями которых являются

1. самопроизвольность образования;
2. молекулярная дисперсность;
3. термодинамическая и агрегативная устойчивость;
4. постоянство концентрации во времени;
5. обратимость;
6. отсутствие поверхности раздела;
7. однофазность и гомогенность.

Очевидной особенностью полимерных растворов является огромная разница в размерах между макромолекулами растворенного полимера и растворителя. Это придает им ряд специфических свойств, таких как высокая вязкость, способность к гелеобразованию, высокие значения интенсивности рассеяния видимого света, низкие значения коэффициентов диффузии и др.

Растворение полимеров характеризуется замедленной кинетикой, так как этот процесс представляет собой взаимодиффузию макромолекул и молекул растворителя, а скорость диффузии макромолекул чрезвычайно мала. Другой отличительной чертой процесса растворения полимеров является наличие специфической стадии набухания.

**Набухание** – односторонний процесс поглощения полимером жидкости, сопровождающийся увеличением массы и объема образца без нарушения его целостности. Набухший полимер представляет собой раствор низкомолекулярной жидкости в полимере.

Если растворение полимера останавливается на стадии набухания, то говорят об ограниченном набухании. *Сшитые* или *сетчатые полимеры* могут только ограниченно набухать, образуя гомогенные эластичные структурированные системы, состоящие из полимера и низкомолекулярной жидкости и называемые студнями или гелями. Способность полимеров к набуханию характеризуют степенью набухания  $\beta$ , которую определяют как относительную величину прироста массы или объема полимера вследствие набухания:

$$\beta = \frac{m - m_0}{m_0} \text{ или } \beta = \frac{V - V_0}{V_0},$$

где  $m_0$ ,  $V_0$  — масса и объем исходного «сухого» полимера;  $m$ ,  $V$  — масса и объем набухшего полимера.

Максимальная или равновесная степень набухания определяется природой полимера и растворителя, сродством между ними и густотой пространственной сетки. Для полимеров линейного строения при определенных условиях (изменение температуры и концентрации) ограниченное набухание может перейти в неограниченное набухание или полное растворение за счет диффузии макромолекул в растворитель до образования гомогенного раствора.

Для полимерных растворов выделяют два принципиально различных концентрационных состояния: область до перекрывания клубков (режим разбавленных растворов) и область после перекрывания клубков (режимы полуразбавленных и концентрированных растворов).

**Разбавленный раствор** – раствор, в котором макромолекулы находятся друг от друга на расстоянии, значительно превышающем их собственные размеры. В этом случае макромолекулярные клубки практически не взаимодействуют друг с другом, т.е. ведут себя как изолированные. Именно этот режим используют для изучения свойств и характеристик индивидуальных макромолекул. Данная система характеризуется неравномерным распределением сегментов по объему раствора – в области, занятой макромолекулярными клубками, средняя концентрация *сегментов* составляет 0.02 – 0.05 объемных долей, а в области, не занятой макромолекулами, средняя концентрация сегментов равна нулю.

При увеличении концентрации раствора полимерные клубки начинают сближаться. При некоторой концентрации расстояние между клубками становятся сравнимы с их размерами. Клубки начинают касаться друг друга и заполняют весь доступный объем раствора. Эта концентрация называется **концентрацией кроссовера**.

В точке кроссовера средняя концентрация сегментов в растворе сравнивается со их средней концентрацией внутри единичного клубка. Как отмечено выше, эта величина лежит в пределах 0.02 – 0.05 объемных долей. Значение концентрации кроссовера зависит от молекулярной массы полимера, уменьшаясь с ее ростом, конформации макромолекул, степени сродства «полимер–растворитель».

При концентрациях выше кроссовера наблюдается переплетение и взаимопроникновение макромолекулярных клубков. В результате, макромолекулы теряют свою «индивидуальность», так как любой произвольно выбранный объем раствора содержит сегменты различных цепей. В этой области выделяют режимы **полуразбавленных и концентрированных растворов**.

В режиме полуразбавленных растворов (объемная доля полимера не превышает, как правило, величины 0.2) макромолекулы эффективно взаимопроникают друг в друга, что является специфической чертой полимерных растворов и следствие цепного строения растворенного вещества. В концентрированных растворах макромолекулы переплетены настолько, что эти полимерные системы приобретают некоторые свойства твердых тел, например эластичность и вязкоупругость.

Физикохимическое поведение растворов полимеров описывают обычно в терминах *правила фаз Гиббса и уравнения состояния раствора*.

## Релаксация –

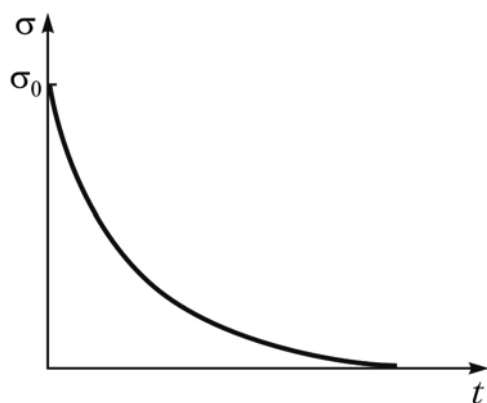
переход физического тела или, в общем случае, системы из неравновесного в равновесное состояние.

Экспериментально для изучения релаксации тестовый образец «выводят» из состояния равновесия резким внешним воздействием. В условиях «возмущения» материал стремится перейти в равновесное состояние, и этот процесс отслеживают по временной зависимости какого-либо физического параметра. Рассмотрим основные закономерности этого явления на примере каучуков.

В эксперименте по **релаксации напряжения** при данной температуре образец каучука быстро деформируют до заданной величины деформации  $\varepsilon$ , сохраняя ее постоянной в течение всего эксперимента. Регистрируют зависимость возникающего в полимере напряжения  $\sigma$  от времени.

Для линейного несшитого каучука с течением времени напряжение понижается до нуля (рис. 1). При этом временную зависимость текущего напряжения  $\sigma_t$  записывают в виде:

$$\sigma_t = \sigma_0 e^{-\frac{t}{\tau}}, \text{ где } \tau - \text{ время релаксации.} \quad (1)$$



Из выражения (1) следует формальное определение времени релаксации – при  $t = \tau$   $\sigma_t = \sigma_0 / e$ , или, иными словами, время релаксации – это время, в течение которого макроскопический параметр уменьшается в  $e$  раз.

**Рис. 1. Типичная кривая релаксации напряжения для линейного несшитого каучука**



Выражение (1) следует из анализа поведения механической модели вязкоупругого тела (модель Максвелла), представляющей собой последовательно соединенные пружину (упругий элемент с модулем упругости  $E$ ) и поршень в жидкости (вязкостный элемент с вязкостью  $\eta$ ).

При растяжении общая деформация модели Максвелла складывается из упругой деформации пружины  $\varepsilon_{\text{упр}}$  и деформации  $\varepsilon_{\eta}$ , обусловленной движением поршня в вязкой среде:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{упр}} + \varepsilon_{\eta}.$$

После дифференцирования и соответствующей подстановки с учетом законов Гука и Ньютона получим

$$\frac{d\sigma}{dt} = E \frac{d\varepsilon}{dt} - \frac{\sigma}{\eta/E}.$$

В условиях эксперимента по релаксации напряжения  $\varepsilon = \text{const}$  и  $d\varepsilon/dt = 0$ .

Отсюда

$$\frac{d\sigma}{dt} = - \frac{\sigma}{\eta/E}$$

После интегрирования получаем

$$\ln \frac{\sigma_t}{\sigma_0} = - \frac{t}{\eta/E}$$

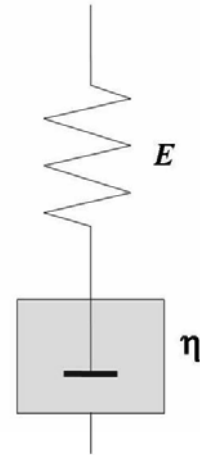
или

$$\sigma_t = \sigma_0 e^{-\frac{t}{\eta/E}},$$

где  $\sigma_0$  и  $\sigma_t$  – начальное и текущее напряжение, соответственно.

Полученное выражение диктует экспоненциальное уменьшение напряжения за счет упругого отклика пружины, заторможенного перемещением поршня в вязкой среде.

Для модели Максвелла отношение  $\eta/E$  в показателе степени является константой, контролирующей скорость релаксации. Это отношение имеет размерность времени и было названо временем релаксации модели  $\tau$ . С учетом этого приходим к выражению (1).



Модель Максвелла

Влияние температуры на время релаксации описывают выражением

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E_a}{RT}}, \quad (2)$$

где  $E_a$  – энергия активации релаксации,  $\tau_0$  – предэкспонента.

Очевидно, что при **увеличении температуры время релаксации понижается**.

Макроскопическая релаксация, экспериментально фиксируемая по уменьшению напряжения в образце каучука, обусловлена взаимными перемещениями микроскопических кинетических единиц – сегментов и макромолекулярных клубков. В условиях эксперимента каждый сегмент и каждый макромолекулярный клубок стремятся «отрелаксировать», т.е. перейти в наиболее равновесное состояние. Элементарные переходы сегментов и клубков протекают в вязкой среде себе подобных и требуют определенного времени, которое следует рассматривать как время релаксации данных кинетических единиц.

В реальном материале каждый сегмент и каждый макромолекулярный клубок имеют разное окружение, что определяет наличие набора (спектра) времен релаксации сегментов и спектра времен релаксации макромолекулярных клубков. В связи с этим, экспериментальная зависимость напряжения от времени (рис. 1) описывается не моноэкспонентой типа выражения (1), а непрерывным набором экспонент, каждая из которых соответствует релаксации той или иной кинетической единицы.

## Сегмент кинетический (механический) –

минимальный отрезок полимерной цепи, обладающий поступательной степенью свободы при данном температурно-силовом воздействии.

Понятие «кинетический сегмент» используют для описания комплекса физико-механических свойств полимеров в жидком (расплавы) и твердом состояниях. Эти свойства (вязкоупругость, высокоэластичность, вязкое течение, пластичность и т.д.) связаны с процессами массопереноса в конденсированной среде за счет взаимных поступательных перемещений кинетических сегментов.

## Сегмент статистический (сегмент Куна) –

минимальный отрезок полимерной цепи, на протяжении которого теряется корреляция между положением начального и конечного звена (связи).

Понятие «статистический сегмент» позволяет в значительной степени упростить расчет средних размеров макромолекул. В реальной цепи, разбитой на  $N$  сегментов длиной  $A$  (*сегментированная цепь*), тепловое движение сегментов квазинезависимо. Поэтому сегментированная цепь может быть описана в рамках модели свободно сочлененной цепи, и расстояние между ее концами выражено как  $\sqrt{\overline{h^2}} = \sqrt{NA}$  (см. *Модели полимерной цепи*).

Данное выражение позволяет просто и корректно оценить размеры реальной макромолекулы, если известна величина сегмента  $A$ . Экспериментальное определение этого параметра основано на следующей процедуре, разработанной швейцарским физикохимиком В. Куном при описании поведения цепных конструкций.

Независимо от *конформации* контурная длина макромолекулы (длина контура цепи)  $L_k$  всегда является произведением длины ковалентных связей на их количество. В простейшем случае для цепи состоящей из  $n$  связей длиной  $l$  контурная длина  $L_k = nl = NA$ . Отсюда  $\sqrt{\overline{h^2}} = \sqrt{L_k A}$  или  $A = \overline{h^2} / L_k$ .

Расстояние между концами цепи  $\overline{h^2}$  определяют экспериментально, например, методами вискозиметрии или светорассеяния. Контурную длину легко рассчитать, зная молекулярную массу полимера, его химическую структуру и длины связей. В результате получаем величину статистического сегмента  $A$ .

Длина статистического сегмента является мерой гибкости макромолекулы: чем больше гибкость, тем меньше  $A$  и наоборот.

Понятие о статистическом сегменте применимо для описания гибкости и конформационной изомерии изолированных макромолекулярных клубков в разбавленных растворах полимеров.

## Сегментированная цепь –

реальная полимерная цепь, разбитая на  $N$  квазинезависимых *сегментов* длиной  $A$ .

Условие квазинезависимости теплового движения сегментов позволяет применить для расчета размеров сегментированной цепи модель свободно сочлененной цепи (см. *Модели полимерной цепи*) и записать среднеквадратичное расстояние между концами цепи как  $\sqrt{h^2} = \sqrt{NA}$ . В этом случае *степень свернутости* сегментированной цепи  $\alpha = \sqrt{N}$ .

## Сетчатые полимеры –

см. *Полимеры сшитые*.

## Синтез полимеров –

раздел химии высокомолекулярных соединений, касающийся реакций, механизмов и процессов получения *полимеров* из исходных веществ – *мономеров*.

Проблема синтеза полимеров значительно шире, чем таковая для синтеза низкомолекулярных соединений. Кроме очевидной задачи получения *макромолекулы* с заданной химической структурой (1) при синтезе полимера необходимо контролировать конфигурационный состав (2), молекулярно-массовые характеристики (3) и степень разветвленности конечного продукта (4).

Различают два основных класса процессов синтеза полимеров.

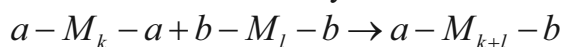
**Цепная полимеризация** – процесс, при котором рост цепи происходит в результате последовательного (цепного) присоединения молекул мономера к активному центру, локализованному на ее конце.

Схематически элементарный акт цепной полимеризации представляют как  $\sim M_n * + M \rightarrow \sim M_{n+1} *$ , где  $\sim M_n *$  и  $\sim M_{n+1} *$  – растущие цепи со степенями полимеризации  $n$  и  $n+1$ , соответственно;  $(*)$  – активный центр на конце цепи;  $M$  – молекула мономера.

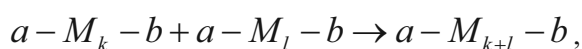
В зависимости от природы активного центра на конце растущей цепи полимеризацию делят на *радикальную* и ионную, которая, в свою очередь, включает *катионную* и *анионную полимеризацию*. Особняком стоит координационно-ионная полимеризация (см. *Стереоспецифическая полимеризация*), при которой элементарному акту процесса предшествует образование координационного комплекса между активным центром и молекулой мономера.

**Ступенчатый синтез** – процесс, при котором рост цепи происходит в результате химического взаимодействия функциональных групп мономеров и промежуточных продуктов реакции –  $n$ -меров.

Схематически ступенчатый синтез может быть описан следующим образом:



или



где  $a$  и  $b$  – функциональные группы  $n$ -меров, способные взаимодействовать друг с другом.

Реакции ступенчатого синтеза, сопровождающиеся выделением низкомолекулярного продукта, обозначают как *поликонденсацию*. Реакции, протекающие за счет переноса атомов и атомных групп без выделения низкомолекулярных продуктов, относят к *полиприсоединению*.

В промышленности синтез полимеров проводят путем полимеризации в массе (блоке), в растворе, в суспензии и в эмульсии, а также путем поликонденсации в расплаве, в растворе и на границе раздела фаз (межфазная поликонденсация) (см. *Промышленный синтез полимеров*).

## Синтетические полимеры –

см. *Полимеры синтетические*.

## Смеси полимеров –

Физико-механическое поведение полимерных смесей в значительной степени определяется термодинамической совместимостью компонентов. В общем случае, взаимная растворимость полимеров очень мала и не превышает нескольких процентов. Причина этого заключается в том, что при смешении большинства полимеров изменение энтальпии мало и положительно. При этом энтропия системы практически не меняется или наблюдается ее незначительное снижение. Эта ситуация коренным образом отличается от случая смешения низкомолекулярных веществ, когда энтропия заметно возрастает. В связи с этим полимеры, как правило, термодинамически несовместимы, что при смешении приводит к образованию гетерофазной системы, т.е. дисперсии одного полимера в матрице другого. Размер частиц дисперсной фазы лежит в пределах от 0,1 до 5 – 10 микрон и зависит от химической природы полимерных компонентов, условий и режимов смешения.

На границе между дисперсной фазой и матрицей наблюдается взаимодиффузия сегментов макромолекул и возникает дефектный межфазный слой. При механическом воздействии именно в пределах межфазного слоя наблюдается концентрация напряжений, что приводит к развитию микротрещин и, в конечном счете, к разрушению материала. Для увеличения стабильности межфазного слоя в смеси вводят специальные компатибилизаторы, как правило, привитые и блок-сополимеры, увеличивающие прочность сцепления между фазами.

В промышленности смеси полимеров получают смешением расплавов или растворов полимеров. Более сложный вариант включает растворение или набухание какого-либо полимера в подходящем мономере и последующую полимеризацию данного мономера. Для пояснения достоинств этого технологического приема рассмотрим в качестве примера производство ударопрочного полистирола.

Полистирол характеризуется высокими величинами модуля упругости и прочности, но низкой *ударной прочностью*. *Температура хрупкости* полистирола близка к *температуре стеклования*, что определяет хрупкий характер его разрушения при обычных температурах эксплуатации и полное отсутствие пластичности. Поэтому насущной задачей является придание материалу требуемой ударной прочности и пластичности при сохранении присущих полимеру высоких значений модуля упругости и прочности.

Для получения ударопрочного полистирола измельченный бутадиен-стирольный каучук растворяют в стироле до концентрации 4 – 15%. Затем проводят полимеризацию стирола, которая сопровождается его прививкой на каучук. При степени превращения порядка 2 – 3% полимеризационная система расслаивается на

стирольную фазу (раствор полистирола в стироле) и каучуковую (раствор каучука и привитого сополимера в стироле). При этом образование привитого сополимера протекает на границе раздела фаз. После завершения процесса получают материал, непрерывная фаза или матрица которого образована полистиролом, а дискретная – частицами каучука овальной формы с размерами от 2 до 5 мкм. Привитой сополимер, сосредоточенный на поверхности каучуковых частиц, обеспечивает хорошую адгезию между фазами.

Прочностные свойства ударопрочного полистирола, а также теплостойкость, твердость, диэлектрические, реологические и др. характеристики задает полистирольная матрица. По этим показателям ударопрочный полистирол мало отличается от обычного полистирола. Высокую ударную прочность материала (от 35 до 70 кДж/м<sup>2</sup>) обеспечивают частицы каучука, которые эффективно «гасят» развитие трещин, возникающих в полистирольной матрице при ударных воздействиях. Ударопрочный полистирол применяют при изготовлении корпусов приборов и аппаратов, бамперов автомашин, различных емкостей и т.п.

## Сополимеризация –

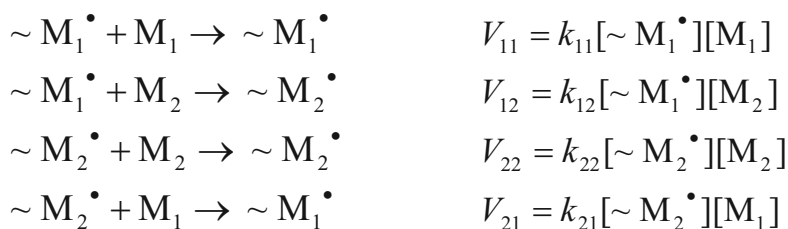
совместная полимеризация двух или более мономеров, в результате которой получают сополимеры.

### Радикальная сополимеризация

Радикальную сополимеризацию обычно инициируют теми же способами, что и радикальную полимеризацию. Механизмы элементарных стадий процесса (рост, обрыв и передача цепи) аналогичны таковым для гомополимеризации.

Рассмотрим сополимеризацию двух мономеров  $M_1$  и  $M_2$ , применив модель «концевого звена» Майо-Льюиса, в рамках которой активность макрорадикалов роста определяется только типом мономерного звена на конце растущей цепи.

В этом случае рассматривают четыре элементарные реакции роста:



где  $M_i$  – мономер  $i$ -го типа,  $\sim M_i^\bullet$  – макрорадикал, оканчивающийся звеном  $M_i$ ,  $k_{ij}$  – кинетическая константа скорости присоединения мономера  $M_j$  к макрорадикалу  $\sim M_i^\bullet$ .

Кинетическая обработка приведенной схемы позволяет установить взаимосвязь между составом сополимеров и составом исходной смеси мономеров.

Допущения, необходимые для вывода уравнения состава сополимера, сводятся к следующим:

1. степень полимеризации много больше единицы ( $\bar{P}_n \gg 1$ );
2. реакционная способность макрорадикалов не зависят от степени полимеризации;
3. сополимеризация является квазистационарным процессом, т.е. концентрации макрорадикалов  $[\sim M_1^\bullet]$  и  $[\sim M_2^\bullet]$  постоянны, что возможно при равенстве скоростей перекрестного роста:  $k_{12}[\sim M_1^\bullet][M_2] = k_{21}[\sim M_2^\bullet][M_1]$ .

При сополимеризации скорости исчерпания мономеров описывается уравнениями:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = V_{11} + V_{21} = k_{11}[\sim M_1^\bullet][M_1] + k_{21}[\sim M_2^\bullet][M_1]$$

и

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = V_{22} + V_{12} = k_{22}[\sim M_2^\bullet][M_2] + k_{12}[\sim M_1^\bullet][M_2] .$$

Для отношения скоростей этих реакций запишем:

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

Исключив из этого уравнения концентрации макрорадикалов  $[\sim M_1^\bullet]$  и  $[\sim M_2^\bullet]$  с учетом квазистационарности процесса (допущение 3) и считая на начальных стадиях превращения концентрации мономеров постоянными, приходим к искомому *уравнению состояния сополимера*:

$$\frac{[m_1]}{[m_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} , \quad (1)$$

где  $[m_1]$  и  $[m_2]$  – концентрации мономерных звеньев в сополимере, а  $r_1 = k_{11}/k_{12}$  и

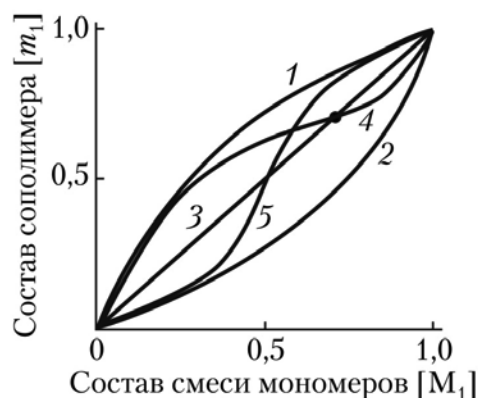
$r_2 = k_{22}/k_{21}$  – **константы сополимеризации**, значения которых зависят от химической природы реагирующих мономеров.

Часто вместо концентраций используют соответствующие им мольные доли. Обозначим через  $F_1$  и  $F_2$  мольные доли сомономеров в смеси, а через  $f_1$  и  $f_2$  – мольные доли мономерных звеньев в сополимере:

$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]} , \quad f_1 = 1 - f_2 = \frac{[m_1]}{[m_1] + [m_2]} .$$

Комбинируя эти выражения с уравнением (1), получаем:

$$\begin{aligned} f_1 &= \frac{r_1 F_1^2 + F_1 F_2}{r_1 F_1^2 + 2 F_1 F_2 + r_2 F_2^2} \\ f_2 &= \frac{r_2 F_2^2 + F_1 F_2}{r_1 F_1^2 + 2 F_1 F_2 + r_2 F_2^2} \end{aligned} \quad (2)$$



Графически уравнение состояния сополимера выражают диаграммой состава (рис. 1). При  $r_1 > 1$  и  $r_2 < 1$  сополимер обогащен звеньями  $M_1$  (кривая 1).

При  $r_1 < 1$  и  $r_2 > 1$  сополимер обогащен звеньями  $M_2$  (кривая 2). Если  $r_1 = r_2 = 1$ , то состав сополимера всегда равен составу исходной смеси (прямая 3).

Рис. 1. Типичная диаграмма состава сополимера

Если  $r_1 < 1$  и  $r_2 < 1$ , то при малых содержаниях  $M_1$  в исходной смеси мономеров сополимер обогащен звеньями  $M_1$ , а при больших – звеньями  $M_2$  (кривая 4), причем наблюдаемая тенденция к чередованию звеньев тем больше, чем ближе к нулю значения  $r_1$  и  $r_2$ . Если  $r_1 > 1$  и  $r_2 > 1$ , то имеет место тенденция к раздельной полимеризации мономеров в смеси (кривая 5). Если кривая состава пересекает диагональ диаграммы, то в точке пересечения (точка азеотропа) состав сополимера равен составу сомономерной смеси.

Экспериментально определенные величины констант сополимеризации позволяют прогнозировать состав сополимера и распределение мономерных звеньев в цепях при любом соотношении мономеров в смеси. Их значения и, следовательно, состав сополимера обычно слабо зависят от природы растворителя и мало меняются с температурой.

В рамках теории идеальной радикальной реакционной способности  $r_1 r_2 = 1$ , т.е. константы скоростей присоединения одного из мономеров к обоим радикалам в одинаковое число раз больше констант скоростей присоединения другого мономера к этим радикалам. Для ряда систем это условие хорошо реализуется на опыте. В таких случаях мономерные звенья обоих типов располагаются в макромолекулах случайным образом. Чаше  $r_1 r_2 < 1$ , что связано с полярными и стерическими эффектами, которые определяют тенденцию к чередованию мономерных звеньев.

---

Для количественной характеристики реакционной способности мономеров в радикальной сополимеризации используют полуэмпирическую схему, предложенную в 1947г. американскими химиками Т. Алфреем и К. Прайсом (схема  $Q - e$ ). В рамках данного подхода кинетические константы скорости присоединения мономера в макрорадикалу записывают в виде  $k_{ij} = P_i Q_j \exp(-e_i e_j)$ , где  $P$  и  $Q$  – параметры, соответствующие энергиям сопряжения в мономере и радикале, а величины  $e_i$  и  $e_j$  учитывают поляризацию реагирующих мономеров.



Тогда

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{Q_1}{Q_2} \cdot \exp[-e_1(e_1 - e_2)]$$
$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} = \frac{Q_2}{Q_1} \cdot \exp[-e_2(e_2 - e_1)] .$$

Используя эту схему, удастся оценить относительную реакционную способность мономеров и роль полярных факторов для большого числа пар сополимеризующихся мономеров.

---

### Ионная сополимеризация

Реакционная способность мономеров в ионной сополимеризации определяется механизмом роста цепи, природой мономера, растворителя и противоиона. Активность мономеров в катионной сополимеризации возрастает с усилением электронодонорных свойств заместителя, а в анионной – с усилением его электроноакцепторных свойств. Отметим, что в ионных процессах константы сополимеризации зависят от природы среды и инициатора не меньше, чем от строения мономера, что позволяет получать сополимеры любого состава в рамках одного механизма.

В *катионной сополимеризации* в неполярных растворителях ионная пара избирательно сольватирована более полярным мономером, в результате чего увеличивается скорость его взаимодействия с катионом. Полярные растворители вытесняют мономеры из сольватной оболочки, и относительная активность мономеров определяется особенностями их химического строения. Влияние противоиона в катионной полимеризации более характерно для неполярных растворителей, а в полярных растворителях в ряде случаев не проявляется вообще, что связано с тем, что в полярных растворителях ионные пары разделены, а сольватная оболочка не содержит мономеров.

В *анионной сополимеризации* мономеры с сильными электроноакцепторными группами не сополимеризуются с углеводородными мономерами, поскольку активные центры полярных мономеров сильно стабилизированы и не присоединяются к углеводородным мономерам, в результате после исчерпания полярного мономера сополимеризация прекращается. В качестве примера рассмотрим анионную сополимеризацию стирола и изопрена в различных растворителях при иницировании процесса соединениями натрия и лития.

Увеличение полярности растворителя приводит к сольватации растущего иона растворителем, и сополимер обогащен более активным мономером (стиролом). При иницировании соединениями лития в неполярных растворителях изопрен образует комплексы с ионом  $\text{Li}^+$ , и сополимер обогащен изопреном (неактивным мономером). Ион  $\text{Na}^+$  обладает меньшей комплексообразующей активностью, и сополимер обогащен стиролом (активным мономером).

Таким образом, природа растворителя и инициатора значительно влияют на значения констант сополимеризации. В ряде случаев анионная сополимеризация, как и *анионная полимеризация*, протекает в отсутствие реакций обрыва и передачи цепи. При этом изменение состава мономерной смеси в ходе сополимеризации приводит не к образованию макромолекул разного состава, а к изменению состава вдоль цепи макромолекулы, т.е. к образованию градиентного сополимера.

## Сополимеры –

высокомолекулярные продукты сополимеризации или химических превращений полимеров, цепи которых построены из мономерных звеньев или блоков различной химической структуры.

В зависимости от характера распределения мономерных звеньев в макромолекуле различают:

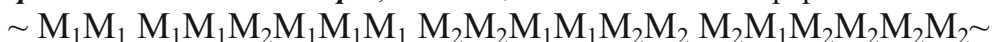
**статистические сополимеры**, для которых распределение мономерных звеньев, например,  $M_1$  и  $M_2$  описывается известным законом статистики



*чередующиеся сополимеры* со строгим чередованием мономерных звеньев



*градиентные сополимеры*, состав цепи изменяется непрерывно

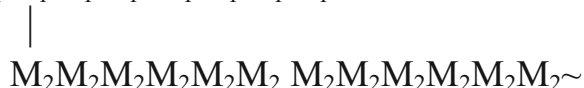


**блок-сополимеры** – линейные конструкции, сочетающие полимерные блоки различной химической структуры, например,

двухблочный блок-сополимер  $(M_1)_k-(M_2)_m$ ,

трехблочный блок-сополимер  $(M_1)_k - (M_2)_m - (M_1)_k$

**привитые сополимеры** – разветвленные макромолекулы, у которых к основной цепи, состоящей из мономерных звеньев одного типа, ковалентно присоединены (привиты) одна или более боковых макромолекул из мономерных звеньев другого типа



Для первых двух типов сополимеров характерно усреднение физико-механических параметров соответствующих гомополимеров. Например, они обладают одной *температурой стеклования* в интервале температур между температурами стеклования гомополимеров  $(-M_1-)_n$  и  $(-M_2-)_n$ .

Для блок- и привитых сополимеров наблюдается сочетание указанных характеристик, например, две температуры стеклования, соответствующие таковым для гомополимеров.

## Стеклование –

для аморфных полимеров переход из высокоэластического физического состояния в стеклообразное и обратно, сопровождающийся резким изменением модуля упругости, деформируемости, вязкости, коэффициентов линейного и объемного термического расширения и т.д. Стеклование полимеров наблюдается в достаточно широком температурном интервале. Температуру, соответствующую середине этого интервала, обозначают как *температуру стеклования*  $T_{\text{с}}$ .

С молекулярно-кинетических позиций стеклование связано с термической активацией или «размораживанием» сегментальной подвижности при подъеме температуры и обратным процессом «замораживания» сегментальной подвижности при охлаждении. Термическая активация сегментальной подвижности означает реализацию поступательных степеней свободы для сегментов, что возможно лишь при наличии в полимере определенной доли «пустот» или свободного объема, т.е. части макроскопического объема, не занятого молекулами. Иными словами, при подъеме

температуры переход из стеклообразного в высокоэластическое состояние одновременно требует термической активации сегментальной подвижности и появления в полимере достаточной доли свободного объема. Для большинства аморфных полимеров указанный переход имеет место при достижении доли свободного объема, равной 0.025 – 0.03.

## Стеклообразное состояние –

физическое состояние аморфных полимеров, наблюдающееся при температурах ниже температуры стеклования  $T_c$ .

С молекулярно-кинетической точки зрения в стеклообразном состоянии при  $T < T_c$  сегментальная подвижность аморфных полимеров полностью «заморожена». Наблюдающиеся при этом большие (до сотни процентов) вынужденно-эластические деформации активированы адекватной суммой тепловой и механической энергий:  $kT + \gamma\sigma$  (см. *Вынужденная эластичность*).

При данной температуре (т.е. при данном вкладе  $kT$ ) для реализации вынужденно-эластической деформации к образцу полимерного стекла необходимо приложить определенное напряжение, обозначаемое как предел вынужденной эластичности. При уменьшении температуры (т.е. вклада  $kT$ ) развитие вынужденной эластичности требует все более и более высоких величин внешнего напряжения. При температурах ниже *температуры хрупкости*  $T_{хр}$  предел вынужденной эластичности превышает прочность полимера, в результате чего наблюдается переход от вынужденной эластичности к хрупкому разрушению. Следовательно, температурная область стеклообразного состояния включает два температурных интервала: ниже  $T_{хр}$  (1) и между  $T_{хр}$  и  $T_c$  (2), в пределах которых механическое поведение стеклообразных полимеров резко различается. С практической точки зрения стеклообразные полимеры представляют интерес лишь при температурах выше температуры хрупкости, когда комбинация их высокой прочности и пластичности обеспечивает уникальную характеристику данного класса материалов, а именно высокую *ударную прочность*.

## Степень кристалличности –

количественный параметр полукристаллического полимера, для которого характерно сосуществование взаимосвязанных кристаллической и аморфной фаз.

Степень кристалличности определяют как массовую или объемную долю кристаллической фазы:

$$\chi = \frac{m_{кр}}{m} = \frac{\rho_{кр} V_{кр}}{\rho V},$$

где  $m$  и  $m_{кр}$  – масса образца и его кристаллической фазы;  $\rho$  и  $\rho_{кр}$  – плотность образца и его кристаллической фазы;  $V$  и  $V_{кр}$  – объем образца и его кристаллической фазы.

Экспериментально степень кристалличности измеряют с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии, рентгеноструктурного анализа, инфракрасной спектроскопии и т.д.

## Степень переохлаждения –

разность между температурами плавления  $T_{\text{пл}}$  и кристаллизации  $T_{\text{кр}}$ :  $\Delta T = T_{\text{пл}} - T_{\text{кр}}$ .

При  $\Delta T \rightarrow 0$  *степень кристалличности* и размер кристаллитов (например, толщина ламелей и длина складки) увеличиваются, а дефектность снижается. Экспериментально для получения наиболее совершенных кристаллов изотермическую кристаллизацию проводят при температурах, максимально близких к *температуре плавления*.

Для полиэтилена длительная (десятки часов) изотермическая кристаллизация под давлением при  $\Delta T = 1 \div 3$  градуса приводит к формированию кристаллов с выпрямленными цепями, толщина которых сопоставимы с длиной макромолекулы. По сравнению с кристаллами со складчатыми цепями такие кристаллические образования характеризуются повышенной температурой плавления, прочности и модуля упругости.

## Степень полимеризации –

количество мономерных звеньев в макромолекуле. Равна отношению молекулярной массы полимера и молекулярной массы мономерного звена.

## Степень свернутости –

отношение расстояния между концами распрямленной (развернутой) цепи и среднеквадратичным расстоянием между концами свернутой цепи, т.е. цепи в *конформации* макромолекулярного клубка.

В свободном состоянии вследствие теплового движения *сегментов* полимерная цепь сворачивается, принимая равновесную конформацию макромолекулярного клубка. Приложение однонаправленного поля, например механического, переводит цепь в неравновесную конформацию стержня. При снятии поля цепь самопроизвольно возвращается в исходное свернутое состояние. Степень свернутости количественно характеризует амплитуду обратимого конформационного перехода «стержень – клубок».

Величина степени свернутости зависит от того, в рамках какой модели производят расчет этого параметра (см. *Модели полимерной цепи*). Для модели

свободно сочлененной цепи степень свернутости равна  $\alpha = \frac{L}{\sqrt{h^2}} = \frac{nl}{\sqrt{nl}} = \sqrt{n}$ , где  $n$  –

количество звеньев в цепи,  $l$  – длина звена.

Для модели цепи с фиксированными валентными углами распрямленная карбоцепная макромолекула принимает *конформацию* плоского зигзага. Проекция каждого звена на ось макромолекулы составляет величину  $l \sin \frac{\Theta}{2}$ , где  $\Theta$  – валентный

тетраэдрический угол, и  $L = nl \sin \frac{\Theta}{2}$ . Для этой модели  $\sqrt{h^2} = \sqrt{nl} \sqrt{\frac{1 - \cos \Theta}{1 + \cos \Theta}}$ , и

$\alpha \approx 0.6\sqrt{n}$ .

Для сегментированной цепи, разбитой на  $N$  сегментов длиной  $A$ , применима модель свободно сочлененной цепи, и  $\alpha = \sqrt{N}$ .

## Стереоспецифическая полимеризация –

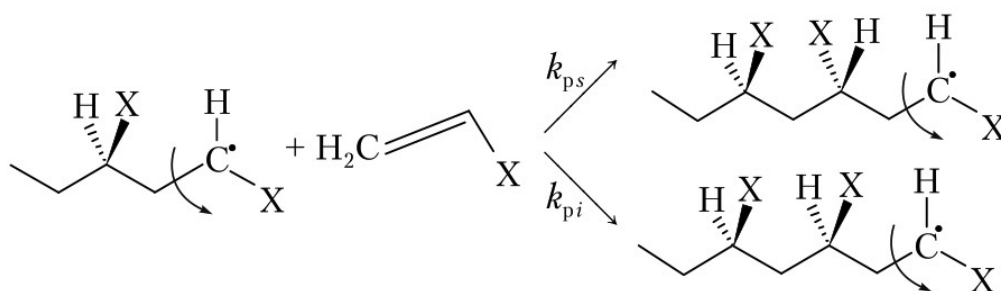
механизмы и методы синтеза стереорегулярных полимеров, характеризующихся строго определенной конфигурацией макромолекул.

Механизм роста цепи определяет стереохимию или конфигурационный состав макромолекул, что, в свою очередь, оказывает существенное влияние на многие макроскопические свойства конечного материала.

Мономерные звенья в полимерной цепи могут иметь различные пространственные конфигурации. Конфигурация мономерного звена, включающегося в растущую цепь, фиксируется либо сразу же при присоединении, либо после присоединения последующего мономерного звена.

Задачей стереоспецифической полимеризации является синтез стереорегулярных полимеров, цепи которых состоят либо из одного типа конфигурационных изомеров, либо из нескольких чередующихся по определенному закону. Для достижения этого результата требуется, чтобы в момент элементарного акта присоединения молекулы мономера к концу растущей цепи, эта молекула располагалась бы строго определенным образом относительно концевой активной группы.

При радикальной полимеризации концевой углеродный атом, несущий неспаренный электрон, не имеет определенной конфигурации вследствие свободы вращения вокруг концевой С–С связи. Фиксация изо- или синдиотактического изомера происходит лишь после присоединения последующей молекулы мономера.



Стереорегулярность получаемого полимера зависит от соотношения констант скоростей синдио- и изо-присоединений  $k_{ps}/k_{pi}$ , которое определяется разностью

энергий активаций Гиббса синдио- и изо-присоединения:  $\frac{k_{ps}}{k_{pi}} = \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right)$ .

Образование синдиотактических последовательностей обычно характеризуется меньше энергией активации по сравнению с соответствующими значениями для изо-присоединения. Поэтому при полимеризации (мет)акриловых и виниловых мономеров снижение температуры способствует образованию синдиотактических последовательностей.

---

В полиметилметакрилате, полученном при 80°C, доля синдио-последовательностей составляет ~ 0.74. При снижении температуры до -70°C эта величина возрастет практически до единицы.

---

Обычно разность в энергиях активации изо- и синдио-присоединений невелика, стереоспецифические эффекты незначительны, и изменение конфигурационного состава за счет изменения температуры радикальной полимеризации не имеет практического значения. При *радикальной полимеризации* образуются атактические полимеры с тенденцией к большему содержанию синдиотактических последовательностей для виниловых мономеров и 1,4-*транс* последовательностей для диенов.

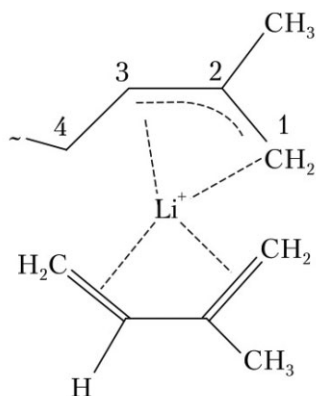
**Ионная полимеризация** более стереоспецифична, что определяется природой активного комплекса на конце растущей цепи. Даже в простейшем случае, когда активным центром является ионная пара, противоион может оказывать влияние на фиксацию той или иной пространственной конфигурации концевой звена растущей цепи. **В катионной полимеризации** это влияние сводится к чисто стерическим эффектам. Увеличение объема противоиона значительно усиливает стереоспецифический эффект при росте цепи.

---

Полимеризации винилизобутилового эфира при -70°C с использованием катализатора  $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (противоион  $[\text{BF}_3 \cdot \text{OH}]^-$ ) приводит к получению атактического полимера. В тех же условиях полимеризации использование в качестве катализатора  $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  (противоион  $[\text{BF}_3 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5]^-$ ) позволяет получить изотактический полимер.

---

Для проведения контролируемой стереоспецифической полимеризации используют специальные каталитические системы, принцип работы которых заключается в следующем – присоединению мономерного звена к растущей цепи предшествует стадия образования комплекса между реакционноспособной концевой группой и молекулой мономера с участием активного противоиона. Координация в комплексе обеспечивает строго определенную ориентацию молекулы мономера относительно конечного звена растущей цепи и стереоспецифическое раскрытие кратной связи, способствуя тем самым отбору определенной конфигурации каждого очередного мономерного звена, присоединяющегося к растущей цепи. Этот механизм получения стереорегулярных макромолекул носит название **координационно-ионная полимеризация**.



Одним из вариантов таких процессов служит стереоспецифическая полимеризация диенов с использованием в качестве катализаторов чистого Li или его соединений, например, бутиллития в неполярных растворителях, например, в углеводородах.

Координация концевой активной мономерной звена и молекулы мономера с участием противоиона Li (см. схему), во-первых, фиксирует конфигурацию концевой звена, исключая возможность вращения вокруг связи  $\text{C}_2-\text{C}_3$ , а, во-вторых, фиксирует *цис*-конформацию молекулы изопрена относительно концевой звена.

После этого раскрытие двойной связи в молекуле мономера обеспечивает формирование 1,4-цис-изомера.

Отметим, что рассмотренный стереоспецифический эффект, во-первых, характерен только для соединений Li и не проявляется для других щелочных металлов, что объясняют чрезвычайно высокой координационной способностью ионов лития по сравнению с таковой для ионов Na, K и Rb. Во-вторых, стереоспецифический эффект наблюдается только в неполярных растворителях, инертных по отношению к комплексообразованию, а в растворителях, способных конкурентно формировать комплексы с литием, например, в тетрагидрофуране стереоспецифичность полимеризации полностью подавлена.

Для анионной стереоспецифической полимеризации (мет)акрилатов и стирола характерны те же закономерности. В неполярных растворителях сначала имеет место координация противоиона с двумя концевыми группами, затем координация молекулы мономера с противоионом, а после – присоединение мономера к концу растущей цепи в изотактической конфигурации. В полярных растворителях противоион сольватирован, координация нарушена и изотактический полимер не образуется.

Для  $\alpha$ -олефинов наиболее эффективными стереоспецифическими инициаторами полимеризации являются комплексные металлоорганические катализаторы Циглера-Натта. Их получают взаимодействием металлоорганических соединений металлов I–III групп периодической системы с соединениями переходных металлов IV–VIII групп, преимущественно, галогенидами. Наиболее распространенная каталитическая система – это смесь  $\text{TiCl}_3$  и  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . Варьирование компонентов и состава катализатора позволяет получать строго избирательные каталитические системы для соответствующих мономеров, управлять их каталитической активностью и стереоспецифическим действием. Эти свойства катализатора не универсальны, т.е. для данного мономера существует наиболее подходящий катализатор, выбор которого чаще всего осуществляется эмпирически. Открытие металлоорганических катализаторов позволило получить высокомолекулярные стереорегулярные кристаллические поли- $\alpha$ -олефины и полидиены, например, изотактические полипропилен, поли- $\alpha$ -бутен, а также 1,4-полидиены, в частности, 1,4-цис-полиизопрен, 1,4-цис- и 1,4-транс полибутадиены и др.

## Структура полимеров –

совокупность представлений о химическом строении *макромолекулы* и взаимном расположении *мономерных* или *повторяющихся звеньев* (**молекулярная структура**), а также о геометрических формах или морфологии трехмерных областей полимерного тела, размер которых на несколько порядков превышает размер мономерного звена или сегмента (**надмолекулярная структура**).

**Химическая структура полимера** задается строением исходных веществ (*мономеров*), полимеризация или поликонденсация которых приводит к образованию макромолекулы (см. *Синтез полимеров*), и может быть изменена путем *химических превращений* синтезированного полимера.

Химическую структуру макромолекулы описывают как *n* повторений составных звеньев – [составное звено]<sub>n</sub>. Наименьшее составное звено, повторением которого может быть описано строение полимера, называется *повторяющимся звеном*. Наибольшее составное звено, которое образуется из одной молекулы мономера (исходного соединения) при полимеризации, называется *мономерным звеном*.

Например, для полиэтилена, который получают полимеризацией этилена  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  за счет раскрытия двойной связи, повторяющимся звеном является  $-\text{CH}_2-$  группа, а мономерным звеном  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  группа. Соответственно, химическую структуру полиэтилена можно представить как  $[-\text{CH}_2-]_{2n}$  или  $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$ . Для многих полимеров, например для полипропилена, который получают полимеризацией пропилена  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$ , повторяющееся и мономерное звенья совпадают  $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-]_n$ .

Взаимное расположение мономерных звеньев описывают в терминах *конфигурации* и *конформации* макромолекулы. При этом конфигурация закладывается на стадии синтеза полимера и не может быть изменена без разрыва химических связей основной цепи. Конформация макромолекулы легко изменяется за счет *внутреннего вращения* вокруг одинарных связей основной цепи в результате теплового движения, механического воздействия и т.п. Следовательно, **молекулярная структура** полимеров характеризуется химической структурой и конфигурацией, заложенными на стадии синтеза, и большим числом конформационных состояний или конформеров.

Ниже приведены современные представления о надмолекулярной, физической структуре полимеров в аморфном и кристаллическом фазовых состояниях.

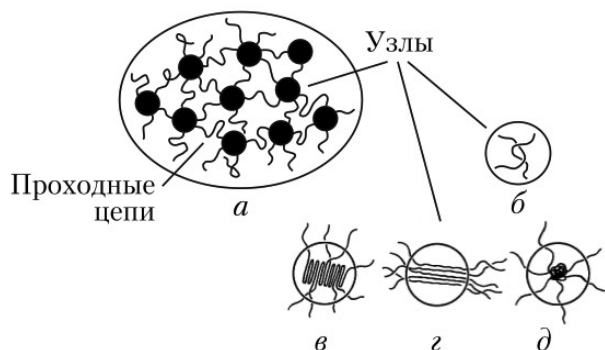
## Структура аморфных полимеров

Вопрос о физической структуре *аморфных полимеров*, равно как и о структуре аморфных тел, до сих пор остается предметом теоретических и экспериментальных исследований. Устоявшиеся положения этой проблемы сводятся к следующему.

Во-первых, для аморфных полимеров характерен ближний порядок в расположении фрагментов макромолекул. Размер областей ближнего порядка сопоставим с размером сегментов гибкоцепных полимеров и лежит в пределах десятка нанометров.

Во-вторых, физическую структуру аморфных полимеров трактуют с позиций *сетки зацеплений* и *флуктуационной сетки* (рис. 1).

Узлами физической сетки являются зацепления макромолекул (рис. 1б), а также



упорядоченные **кластеры** ( $\lambda$ -структуры), которые построены из сегментов макроцепей в складчатой (рис. 1в), выпрямленной (рис. 1г) или глобулярной конформации (рис. 1д).

Рис. 1. Схематическое изображение структуры аморфного полимера

Лямбда-структуры формируют флуктуационную сетку, и в результате теплового движения происходит их непрерывное образование и диссипация.

Каждая макромолекула участвует в образовании нескольких кластеров или, иными словами, проходит через несколько кластеров. Участки макромолекул, соединяющие кластеры друг с другом, называют **проходными цепями**.



Таким образом, *флуктуационная сетка является кинетически, а не термодинамически стабильной системой* – время жизни кластера уменьшается по мере роста температуры.

---

Для аморфных полимеров в *высокоэластическом состоянии* время «оседлой» жизни сегмента в пределах проходной цепи составляет  $10^{-6} \div 10^{-4}$  с, а внутри узла –  $10 \div 10^4$  с. Для низкомолекулярных жидкостей время «оседлой» жизни молекул составляет  $10^{-10} \div 10^{-8}$  с.

---

## Структура кристаллических полимеров

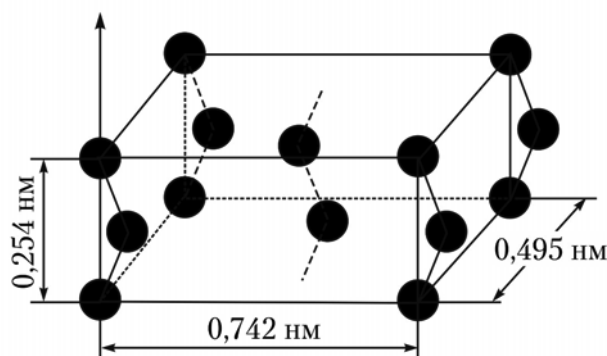
Кристаллическое фазовое состояние твердого тела характеризуется трехмерным дальним порядком, заданным кристаллической решеткой. Повторяющийся элемент кристаллической решетки носит название *элементарной ячейки*, которая описывается тремя некомпланарными векторами  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  и тремя углами между ними  $\alpha, \beta, \gamma$ . В зависимости от соотношения данных векторов и углов различают семь типов кристаллической решетки:

1. кубическая,
2. тетрагональная,
3. гексагональная,
4. ромбическая (орторомбическая),
5. ромбоэдрическая (тригональная),
6. моноклинная,
7. триклинная.

Полимеры кристаллизуются с формированием шести последних типов. Кубическая кристаллическая решетка для полимерных кристаллов неизвестна.

Специфической особенностью полимерных кристаллов является то, что длина макромолекулы намного превосходит размеры элементарной ячейки. Поэтому индивидуальная макромолекула принимает участие в формировании большого

количества элементарных ячеек. Эта ситуация хорошо прослеживается на примере кристаллической структуры полиэтилена (рис. 2).



*Рис. 2. Схематическое изображение элементарной ячейки полиэтилена: черные кружки – группы  $-\text{CH}_2-$  полимера;  $\uparrow$  – направление оси макромолекулы*

---

Макромолекулы полиэтилена в низкоэнергетической *транс*-конформации кристаллизуются с образованием ромбической элементарной ячейки с размером  $0,742 \times 0,495 \times 0,254 \text{ нм}^3$ , узлы которой формируют  $-\text{CH}_2-$  группы полимера. Ось макромолекулы совпадает с вектором  $\vec{c}$ , а атомы водорода лежат в плоскостях, параллельных плоскости  $ab$ . Такая элементарная ячейка построена с участием пяти макромолекул: четыре из них образуют углы ячейки, а пятая находится в центре. Эти цепи образуют последовательный набор элементарных ячеек, формируя, таким образом, кристаллическую структуру полимера.

---

Отметим, что для большинства кристаллических полимеров коэффициенты молекулярной упаковки (отношение собственного объема звеньев макромолекулы, входящих в элементарную ячейку, к полному объему элементарной ячейки) лежат в интервале  $0,62 \div 0,67$  и близки к коэффициентам упаковки кристаллов низкомолекулярных органических веществ.

Как и для низкомолекулярных кристаллов, для кристаллических полимеров характерен **полиморфизм** – одно и то же вещество может кристаллизоваться с образованием различных типов кристаллической решетки в зависимости от условий кристаллизации и внешнего воздействия. Например, при температуре ниже  $19^{\circ}\text{C}$  политетрафторэтилен кристаллизуется в тригональной модификации, а при более высоких температурах – в ромбической. Деформация полиэтилена с орторомбической структурой сопровождается ее преобразованием в моноклинную.

Для кристаллического полимера с фиксированным типом кристаллической решетки возможно образование большого количества различных надмолекулярных структур.

Образование **монокристаллов** характерно лишь для ограниченного круга полимеров, например, для полиэтилена, закристаллизованного из разбавленного раствора. Микрофотография монокристалла полиэтилена показана на рис.3а.

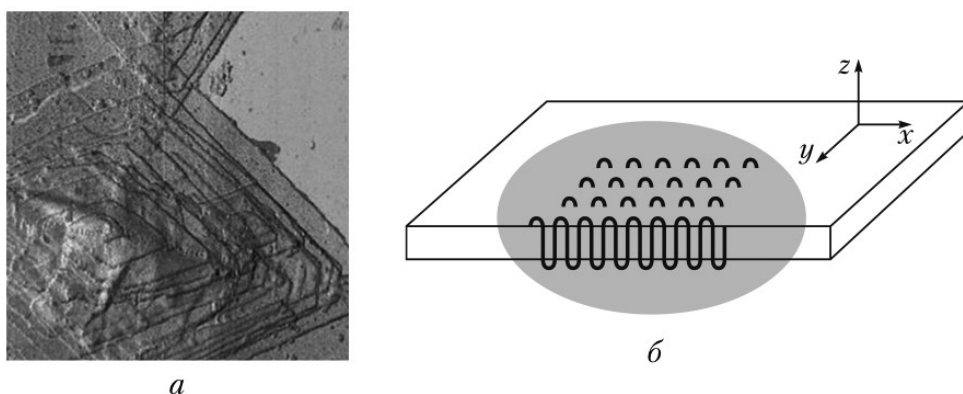


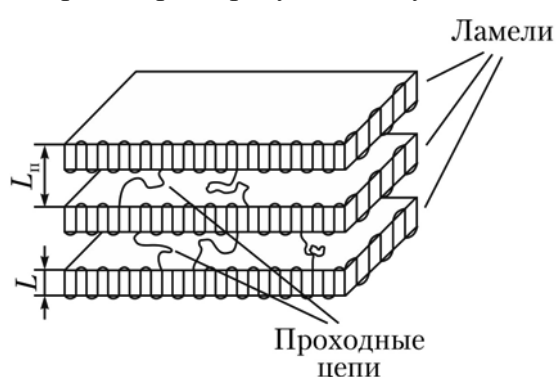
Рис. 3. Микрофотография монокристалла полиэтилена (а) и схематическое изображение структуры ламели (б)

Такие пластинчатые кристаллы с размерами от единиц до десятков микрометров и толщиной порядка десятка нанометров называют **ламели**. Длина индивидуальной макромолекулы превышает толщину ламели в десятки – сотни раз. Упаковка макромолекул в ламель осуществляется за счет складывания их цепей. Схематическое строение ламели показано на рис. 3б (выделенная область). Вдоль оси  $z$  направлена ось макромолекулы в складчатой конформации, а на плоскости  $xy$  располагаются складки всех цепей, образующих ламель. Толщина ламели и, соответственно, длина складки зависит от выбора растворителя и температуры кристаллизации. Например, для полиэтилена, увеличение температуры кристаллизации от  $50$  до  $90^{\circ}\text{C}$  приводит к росту толщины ламели от  $9$  до  $15$  нм.

Повышение концентрации раствора и скорости кристаллизации сопровождается формированием более сложных террасоподобных надмолекулярных структур, построенных путем наложения множества ламелей друг на друга.

При увеличении скорости испарения растворителя образуются **фибрилярные кристаллы** с высоким отношением длины к толщине. Эти кристаллы могут рассматриваться как вырожденные ламели, когда кристаллизация идет не в плоскости, а в одном направлении. Кристаллизация в переохлажденных растворах приводит к образованию **дендритных кристаллов**.

Общей особенностью кристаллизации полимеров является тот факт, что отдельная макроцепь принимает участие в формировании нескольких индивидуальных кристаллов, которые для полимеров носят название **кристаллиты**, и межкристаллитных аморфных областей. Фрагменты макромолекул, образующих аморфные межкристаллитные прослойки, называют **проходными цепями**. Следовательно, за исключением монокристаллов, надмолекулярная структура полимеров характеризуется сосуществованием взаимосвязанных кристаллических и



аморфных областей или фаз. В связи с этим, кристаллические полимеры правильнее обозначать как **полукристаллические**.

Для кристаллитов ламелярного типа вариант подобной структуры схематически представлен на рис. 4.

Рис. 4. Схематическое представление структуры полукристаллического полимера

Количественно параметры структуры полукристаллического полимера описывают размером кристаллита или для случая, показанного на рис. 4, толщиной ламели (длиной складки)  $L$ , а также величиной большого периода  $L_n$ , который включает ламель и прилегающую аморфную прослойку.

В процессе кристаллизации из концентрированных растворов и расплавов наиболее часто образуются **сферолиты** (рис. 5а).



а



б

Рис. 5. Микрофотография сферолита полипропилена (а) и схематическое изображение структуры сферолита (б)

Размер сферолитов достигает тысяч микрон, и они хорошо различимы при использовании оптической микроскопии. Сферолиты построены из набора ламелярных кристаллитов, растущих из единого центра кристаллизации и образующих радиус сферолита (рис. 5б). Ламели, составляющие радиус сферолита, разделены аморфными областями с участием проходных цепей. В **радиальных сферолитах** радиусы образованы планарными ламелями. В ряде случаев, при кристаллизации происходит закручивание ламелей с формированием спиралеобразных структур. Сферолиты со спиральными радиусами называют **кольцевыми**.

Для количественной оценки сосуществования кристаллической и аморфной фаз в полукристаллическом полимере используют *степень кристалличности*, которая представляет собой массовую или объемную долю кристаллической фазы:

$$\chi = \frac{m_{\text{кр}}}{m} = \frac{\rho_{\text{кр}} V_{\text{кр}}}{\rho V},$$

где  $m$  и  $m_{\text{кр}}$  – масса образца и его кристаллической фазы;  $\rho$  и  $\rho_{\text{кр}}$  – плотность образца и его кристаллической фазы;  $V$  и  $V_{\text{кр}}$  – объем образца и его кристаллической фазы.

Экспериментально степень кристалличности определяют с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии, рентгеноструктурного анализа, инфракрасной спектроскопии и т.д.

## Сшивание –

межмакромолекулярные реакции, в результате которых образуются ковалентные связи между макромолекулами с формированием трехмерной полимерной сетки, неспособной к растворению и течению.

## Сшитые полимеры –

см. *Полимеры сшитые*.

## Температура плавления полимеров –

один из наиболее важных эксплуатационных параметров материалов на основе кристаллических полимеров, определяющий их верхнюю температурную границу эксплуатации. Чем выше температура плавления, тем выше термостойкость полимерного материала и, соответственно, шире область его использования.

Специфика плавления полимеров заключается, во-первых, в том, что этот фазовый переход первого рода наблюдается в достаточно широком (до полутора – двух десятков градусов) интервале температур. Температуру плавления обычно оценивают как температуру, соответствующую середине интервала плавления. Очевидно, что для полимеров экспериментально измеренная температура плавления не является строгой характеристикой, как для низкомолекулярных кристаллических тел.

Во-вторых, кристаллизация и плавление полимеров имеют ярко выраженный релаксационный характер, и для одного и того же образца экспериментальное значение температуры плавления зависит от методов и режимов ее определения. Например, данные дилатометрии и дифференциальной сканирующей калориметрии могут довольно сильно различаться. При использовании какого-либо одного метода экспериментальная температура плавления зависит от условий проведения теста, в первую очередь, от скорости нагрева (см. *Фазовые превращения полимеров*).

В связи с этим табличные величины температур плавления полимеров определяют, используя строго стандартизированные процедуры.

Ниже рассмотрены *основные факторы, определяющие температуру плавления полимера*.

### Химическая структура

Влияние химической структуры на температуру плавления гомополимеров аналогично ее влиянию на *температуру стеклования*. Хорошо известна корреляция:

$$\frac{T_c}{T_{пл}} \approx \frac{2}{3} \quad (\text{правило «двух третей»}).$$
 Это эмпирическое соотношение показывает, что

температура стеклования  $T_c$  и температура плавления  $T_{пл}$  изменяются параллельно при любых изменениях химической структуры гомополимера.

Обе эти температуры определяются, во-первых, гибкостью макромолекул: чем выше гибкость, тем ниже температуры стеклования и плавления. Во-вторых, объемные боковые группы или наличие разветвлений приводят к понижению  $T_{пл}$  вследствие разрыхления кристаллической структуры. Например, для полиэтилена высокой плотности степень разветвленности составляет 1 – 5 боковых цепей на 1000 атомов углерода основной цепи, и его температура плавления достигает 405 К. Для полиэтилена низкой плотности характерна более высокая степень разветвленности (15 – 30 боковых цепей на 1000 атомов углерода основной цепи), и, как результат, его температура плавления не превышает 390 К. В-третьих, наличие полярных групп в основной цепи приводит к росту межмолекулярного взаимодействия и повышению температуры плавления. Например, в ряду полиамидов ПА-3 – ПА-4 – ПА-6 уменьшение содержания амидных групп сопровождается понижением температуры плавления материала. В-четвертых, температура плавления чувствительна к

конфигурационной изомерии макромолекул. *Транс*-изомеры обладают более высокой температурой плавления, чем *цис*-изомеры.

*Сополимеризация* оказывает значительное влияние на температуру плавления материала. В привитых и блок-сополимерах соответствующие блоки кристаллизуются отдельно, и каждый блок характеризуется собственной температурой плавления. Статистическая сополимеризация нарушает регулярность строения полимерных цепей и полностью подавляет кристаллизацию. Например, полиэтилен и стереорегулярный полипропилен или блок-сополимер на их основе легко кристаллизуются, в то время как статистический сополимер этилена и пропилена состава 50/50 не кристаллизуется ни при каких условиях.

### Дефектность кристаллов

Влияние дефектов или, в общем случае, посторонних включений на  $T_{\text{пл}}$  полимерного кристалла описывается как

$$\frac{1}{T_{\text{пл}}} - \frac{1}{T_{\text{пл}}^{\infty}} = \frac{R}{\Delta H_{\text{пл}}} n, \quad (1)$$

где  $T_{\text{пл}}^{\infty}$  – равновесная температура плавления;  $\Delta H_{\text{пл}}$  – энтальпия плавления на моль повторяющегося звена;  $n$  – мольная доля включений;  $R$  – универсальная газовая постоянная.

### Молекулярно-массовые характеристики полимера

Специфической чертой синтетических кристаллизующихся полимеров является их полидисперсность – полимеры представляют собой смесь полимергомологов. Распределение макромолекул по молекулярным массам затрудняет их кристаллизацию и увеличивает дефектность кристаллических структур. С этих позиций сужение молекулярно-массового распределения способствует образованию более совершенных кристаллитов, увеличению их размеров и приводит к росту температуры плавления полимера.

Влияние молекулярной массы на  $T_{\text{пл}}$  может быть объяснено следующим образом. В формировании кристаллов со складчатыми цепями, например, ламелей принимает участие множество макромолекул. При этом естественными дефектами кристаллической структуры являются «стыки» концов цепей (рис. 1).

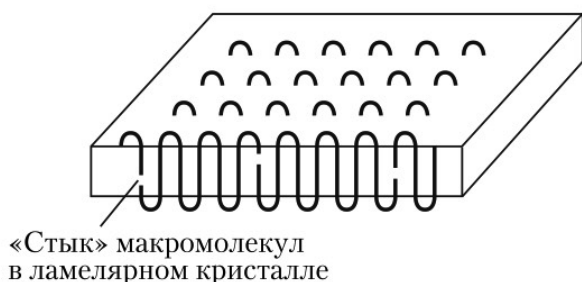


Рис. 1. Схематическое изображение строения ламелярного кристалла

Принимая во внимание тот факт, что каждая макромолекула имеет два концевых звена, мольная доля включений составляет  $\frac{2}{\bar{P}_n}$ , где  $\bar{P}_n$  – степень полимеризации. Таким образом, выражение (1) может быть записано как

$$\frac{1}{T_{\text{пл}}} - \frac{1}{T_{\text{пл}}^{\infty}} = \frac{R}{\Delta H_{\text{пл}}} \frac{2}{\bar{P}_n}.$$

Следовательно, экспериментальная  $T_{\text{пл}}$  стремится к  $T_{\text{пл}}^{\infty}$ , когда  $\bar{P}_n \rightarrow \infty$ .

## Условия кристаллизации

Влияние условий кристаллизации на температуру плавления полимера сводится к следующему.

Изменение температурно-временных условий кристаллизации из расплава позволяет в достаточно широком интервале варьировать *степень кристалличности* полимера, а также размер и дефектность кристаллитов. Так, при изотермической кристаллизации уменьшение *степени переохлаждения* и увеличение времени кристаллизации приводит к увеличению степени кристалличности полимера, размера кристаллитов, уменьшению дефектности кристаллической структуры и, как следствие, к росту температуры плавления конечного материала. Для режима кристаллизации с постоянной скоростью охлаждения аналогичного результата достигают путем понижения  $dT/dt$  (см. *Фазовые превращения полимеров*).

Для ряда полимеров, в первую очередь, для полиэтилена длительная (десяtkи часов) кристаллизация вблизи температуры плавления под давлением приводит к образованию кристаллитов с выпрямленными цепями, толщина которых соизмерима с длиной макромолекулы. По своему состоянию кристаллы с выпрямленными цепями приближаются к термодинамически равновесным. Формирование такой структуры сопровождается заметным повышением температуры плавления конечного материала, а также ростом механических характеристик. Например, для лучших образцов полиэтилена, построенных из кристаллитов со складчатыми цепями, температура плавления не превышает  $\sim 400$  К, тогда как для полиэтилена, структура которого характеризуется кристаллитами с выпрямленными цепями, температура плавления достигает  $420 - 430$  К. Прочность и модуль упругости материала при этом увеличиваются практически на порядок величины.

Кроме температуры и времени важным параметром при кристаллизации из раствора является его концентрация. Так, кристаллизация полиэтилена из разбавленного раствора, например, из 0,01%-ного раствора в ксилоле при  $80^\circ\text{C}$  позволяет получить полимерные монокристаллы, т.е. наиболее совершенный морфологический тип кристаллической структуры.

Совершенствованию кристаллической структуры полимера способствует его последующий отжиг. Для осуществления этой процедуры готовый образец полукристаллического полимера выдерживают в течение длительного времени (как правило, несколько часов) при температурах, близких к температуре плавления материала. В этих условиях происходит «частичное плавление» полимера, т.е. плавление кристаллитов, характеризующихся наибольшими значениями избыточной поверхностной энергии, наименьшими размерами и, следовательно, невысокими локальными температурами плавления. Одновременно с «частичным плавлением» происходит рекристаллизация с образованием более крупных и совершенных кристаллитов, в результате чего температура плавления и механические параметры конечного отожженного полимера увеличиваются.

## Температура стеклования полимеров –

температура, соответствующая середине температурного интервала *стеклования* – перехода из высокоэластического физического состояния в стеклообразное и обратно.

Стеклование одновременно требует термической активации сегментальной подвижности и появления в полимере достаточной доли свободного объема (см. *Стеклование*). Дуалистическая природа этого перехода определяет сложный характер

влияния химической структуры полимера на его температуру стеклования. Рассмотрим этот аспект с позиций влияния химической структуры на гибкость цепи (1) и на свободный объем полимера (2).

Гибкость макромолекулы определяется потенциалами вращения химических групп вокруг химических связей, что, в свою очередь, контролируется энергией внутри- и межмолекулярных взаимодействий. Чем выше гибкость макромолекулы, тем ниже температура стеклования соответствующего полимера.

Низкие значения  $T_c$  для полиэтилена, полибутадиена и полиэтиленоксида (табл. 1) связаны с высокой гибкостью макромолекул вследствие незатрудненного вращения вокруг одинарных  $-C-C-$  и  $-C-O-$  связей. Введение химических групп, тормозящих вращение, (например, бензольных колец) ведет к уменьшению гибкости и росту  $T_c$  как это наблюдается для поли-*пара*-ксилилена и полиэтилентерефталата.

Таблица 1

Температуры стеклования  $T_c$  различных полимеров

Полимер	$T_c$ , К
Полиэтилен	150–200
Полибутадиен	200
Полиэтиленоксид	206
Поли- <i>пара</i> -ксилилен	353
Полиэтилентерефталат	350
Полипропилен	250
Полистирол	373
Поливинилхлорид	354
Поливиниловый спирт	358
Полиакрилонитрил	370
Полиамид-3	383
Полиамид-6	343
Полиамид-11	315
Полиметилметакрилат	378
Полиэтилметакрилат	338
Полибутилметакрилат	298

Одновременное влияние как внутри-, так и межмолекулярных эффектов на  $T_c$  прослеживается на примере алифатических полиамидов. В основной цепи этих полимеров имеется два типа химических связей:  $-C-C-$  связи, вокруг которых вращение не затруднено, и  $-C-N-$  связи амидных групп, вращение вокруг которых не происходит вследствие сопряжения: связь  $-C-N-$  основной цепи является частично кратной.

Таким образом, гибкость полиамидных макромолекул определяется соотношением «гибких» и «жестких» участков цепи, и с увеличением содержания амидных групп гибкость макромолекулы понижается. Увеличение содержания амидных групп в макромолекуле полиамида сопровождается также резким увеличением энергии межмолекулярного взаимодействия, т.к. эти группы образуют межмолекулярные водородные связи. В связи с чем  $T_c$  полимера заметно растет при переходе от полиамида-11 к полиамиду-3 (табл. 1).



Влияние химической природы боковых групп на  $T_c$  определяется их объемом и полярностью. Увеличение объема боковых групп затрудняет вращение вокруг химических связей и сопровождается заметным ростом  $T_c$  как это наблюдается в случае полистирола. Для поливинилхлорида, поливинилового спирта и полиакрилонитрила наличие полярных боковых групп увеличивает энергию межмолекулярных взаимодействий, уменьшает гибкость и, как результат, приводит к росту  $T_c$  (табл. 1).

Однако при переходе от полиметилметакрилата к полиэтилметакрилату и к полибутилметакрилату увеличение объема боковых групп приводит к противоположному эффекту. Наблюдаемое в этом случае понижение  $T_c$  связано с тем, что увеличение объема боковых групп приводит к уменьшению плотности упаковки макромолекул и, как результат, к увеличению доли свободного объема (табл. 1).

Температура стеклования сополимеров зависит от характера распределения мономерных звеньев. Блок-сополимеры обладают несколькими  $T_c$ , соответствующими  $T_c$  каждого блока. Статистические сополимеры имеют одну температуру стеклования, промежуточную между температурами стеклования соответствующих гомополимеров.

Стеклование полимеров имеют ярко выраженный релаксационный характер, и для одного и того же образца экспериментальное значение  $T_c$  зависит от методов и режимов ее определения. Например, данные дилатометрии и дифференциальной сканирующей калориметрии могут довольно сильно различаться. При использовании какого-либо одного метода экспериментальная температура стеклования зависит от условий проведения теста, в первую очередь, от скорости нагрева. В связи с этим табличные величины температур стеклования полимеров определяют, используя строго стандартизированные процедуры.

## Температура текучести полимеров –

температура перехода из высокоэластического в вязкотекучее состояние, возрастающая по мере увеличения молекулярной массы полимера.

## Температура хрупкости полимеров –

температура перехода от пластичности к хрупкости или от пластической деформации к хрупкому разрушению (см. *Вынужденная эластичность*).

При данной скорости деформирования температуру хрупкости оценивают по пересечению температурных зависимостей напряжения хрупкого разрушения и предела вынужденной эластичности (для полимерных стекол) или предела рекристаллизации (для полукристаллических полимеров).

## Температурно-временная суперпозиция –

принцип эквивалентности влияния температуры и времени (частоты или скорости) воздействия на механическое поведение материала.

В основе принципа лежит критерий или число Деборы  $De = \tau/t$ , согласно которому механический отклик материала определяется соотношением двух временных характеристик:

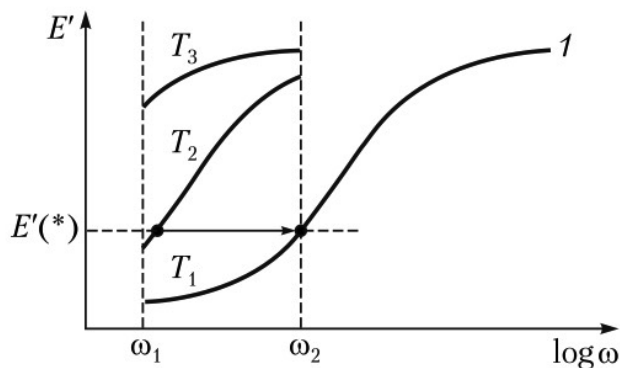
1. времени  $t$  или частоты  $\omega \sim \frac{1}{t}$  или скорости механического воздействия,
2. времени элементарного акта деформации  $\tau$ , т.е. времени перехода кинетической единицы, ответственной за развитие деформации, из одного состояния в другое. Это время, интерпретируемое как время релаксации кинетической единицы,

обратно пропорционально температуре:  $\tau = \tau_0 e^{\frac{E_a}{RT}}$ , где  $E_a$  – энергия активации процесса,  $\tau_0$  – предэкспонента (см. *Механика полимеров, Вязкоупругость, Релаксация*).

Следовательно, *одного и того же механического отклика материала можно добиться*

- *либо изменением времени воздействия при постоянной температуре, т.е. при постоянном времени релаксации,*
- *либо изменением времени релаксации за счет изменения температуры при постоянном времени воздействия.*

Принцип температурно-временной суперпозиции широко используют для прогнозирования механического поведения материала при частотах воздействия, недоступных для прямого изучения, т.к. современные динамометры позволяют проводить динамические механические испытания в достаточно ограниченном интервале частот  $\omega$ , составляющем 4 – 5 порядков величины. Поясним эту процедуру на примере частотных зависимостей модуля упругости каучука, полученных при различных температурах (рис. 1).



*Рис. 1. Экспериментальные частотные зависимости модуля упругости  $E'$  в интервале частот  $\omega_1 - \omega_2$  при температурах  $T_1 > T_2 > T_3$  и обобщенная частотная зависимость (кривая 1)*

На частотной зависимости, полученной при выбранной температуре (температуре приведения  $T_{пр}$ ), например,  $T_1$  (рис. 1) выбирают определенную частоту воздействия (частоту приведения  $\omega_{пр}$ ), например,  $\omega_2$ . При данной выбранной паре параметров испытания механический отклик материала характеризуется строго определенной величиной модуля упругости  $E'(*)$ . Для другой температуры испытания, например, для  $T_2$  находят частоту  $\omega$ , при которой наблюдается то же самое значение модуля упругости. Наложение или суперпозиция указанных двух зависимостей осуществляется путем параллельного переноса кривой, полученной при  $T_2$ , вправо на величину  $(\log \omega_{пр} - \log \omega)$ . Величина параллельного переноса определяется фактором сдвига  $a_T$ :

$$\log a_T = \log \omega_{\text{пр}} - \log \omega = \log \left( \frac{\omega_{\text{пр}}}{\omega} \right).$$

Повторение этой процедуры для последующей пары кривых, полученных в нашем случае при  $T_2$  и  $T_3$ , приводит к построению обобщенной частотной зависимости при температуре приведения (рис. 1, кривая 1) в интервале частот, недостижимом для прямых экспериментальных исследований.

В общем случае, фактор сдвига зависит от температуры приведения. Для описания данной зависимости используют *уравнение Вильямса-Лэндела-Ферри*

$$\log a_T = \frac{-C_1(T - T_{\text{пр}})}{C_2 + (T - T_{\text{пр}})},$$

где  $C_1$  и  $C_2$  – константы, а  $T$  – текущая температура.

## Тета-состояние ( $\Theta$ -состояние) полимерного раствора –

состояние, в котором поведение реального раствора полимера формально подчиняется законам, выведенным для *идеального раствора*, например, законам Рауля и Вант-Гоффа.

Тета-состояние полимерного раствора может быть достигнуто двояким образом.

Для данной пары «полимер–растворитель» данное состояние реализуется при  $\Theta$ -температуре. При данной температуре  $T$  для данного полимера можно подобрать  $\Theta$ -растворитель. И в том, и в другом случае свойства реальной системы, например, осмотическое давление, давление паров растворителя над раствором неотличимы от таковых для *идеального раствора*.

Критерием  $\Theta$ -состояния можно считать обнуление второго вириального коэффициента  $A_2$  в *уравнении состояния раствора полимера*.

Размеры макромолекулярных клубков в  $\Theta$ -состоянии раствора обозначают как *невозмущенные размеры*.

## Тета-температура ( $\Theta$ -температура) –

температура, при которой поведение реального раствора полимера формально подчиняется законам, выведенным для *идеального раствора*.

С позиций термодинамики природу  $\Theta$ -температуры реального полимерного раствора можно пояснить следующим образом.

Изменение свободной энергии Гиббса при смешении компонентов реального раствора можно представить в виде двух слагаемых:

$$\Delta G_{\text{см}} = \Delta G_{\text{ид}} + \Delta G_{\text{см.изб}},$$

где  $\Delta G_{\text{ид}}$  – изменение свободной энергии для идеального раствора и  $\Delta G_{\text{см.изб}}$  – избыточное изменение свободной энергии, учитывающее отклонение от идеального поведения.

В свою очередь,

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

В строгом смысле, для идеального раствора условие  $\Delta G_{\text{см.изб}} = 0$  достигается за счет того, что  $\Delta H_{\text{см}} = 0$  и  $\Delta S_{\text{см.изб}} = 0$ . В реальности обнуление  $\Delta G_{\text{см.изб}}$  возможно путем взаимной компенсации энтальпийного и энтропийного слагаемых:  $\Delta H_{\text{см}} = T \Delta S_{\text{см.изб}}$ . Температуру, при которой это наблюдается подобный эффект, и обозначают как  $\Theta$ -температуру:  $\Theta = \Delta H_{\text{см}} / \Delta S_{\text{см.изб}}$ .

На фазовых диаграммах  $\Theta$ -температура лежит в области истинного раствора выше *верхней критической температуры растворения* (ВКТР) и ниже *нижней критической температуры растворения* (НКТР) (см. *Фазовые диаграммы растворов полимеров*).

Взаимосвязь критических температур растворения  $T_{\text{кр}}$  и  $\Theta$ -температуры диктуется выражением  $\frac{1}{T_{\text{кр}}} = \frac{1}{\Theta} + \frac{1}{\psi_1 \Theta} \frac{1}{\sqrt{P}}$ . (Здесь  $\psi_1$  – параметр, характеризующий взаимодействие «полимер–растворитель»,  $P$  – степень полимеризации). Отсюда следует, что  **$\Theta$ -температура – это критическая температура растворения полимера с бесконечно большой молекулярной массой ( $P \rightarrow \infty$ )**.

На этом основано экспериментальное определение  $\Theta$ -температуры, которое включает построение фазовых диаграмм для фракций полимера с разными молекулярными массами (1), оценку ВКТР или НКТР для каждой фракции (2) и

построение прямолинейной зависимости в координатах  $\frac{1}{T_{\text{кр}}} = f\left(\frac{1}{\sqrt{P}}\right)$  (3). Отрезок,

отсекаемый прямой на оси ординат, обратно пропорционален  $\Theta$ -температуре.

– У –

## Ударная прочность (ударная вязкость) –

способность материала поглощать и/или рассеивать механическую энергию в процессе деформации и/или разрушения при ударных, практически мгновенных механических воздействиях. Ударную прочность оценивают как работу разрушения материала, отнесенную к площади сечения в месте приложения нагрузки, и выражают в кДж/м<sup>2</sup>.

## Упругость –

механическое поведение, описываемое *законом Гука*  $\sigma = E\varepsilon$ , и характеризующееся как геометрической обратимостью (полный возврат к исходным размерам и форме после разгрузки деформированного образца), так и термодинамической обратимостью (прямой и обратный процессы в цикле «нагрузка-разгрузка» проходят через одни и те же промежуточные состояния).

## Уравнение Больцмана –

взаимосвязь энтропии системы  $S$  и ее термодинамической вероятности, т.е. количества перестановок кинетических единиц,  $W$ :

$$S = k \ln W,$$

где  $k$  – константа Больцмана.

## Уравнение Вильямса-Лэндела-Ферри –

температурная зависимость фактора сдвига:

$$\log a_T = \frac{-C_1(T - T_{пр})}{C_2 + (T - T_{пр})},$$

где  $C_1$  и  $C_2$  – константы, а  $T$  – текущая температура (см. *Температурно-временная суперпозиция*).

## Уравнение Марка-Куна-Хаувинка –

взаимосвязь характеристической вязкости раствора  $[\eta]$  и молекулярной массы растворенного полимера  $M$ :

$$[\eta] = KM^a,$$

где  $K$  – константа для данной пары «полимер–растворитель» при данной температуре, а величина показателя степени  $a$  определяется конформацией макромолекул (см. *Вязкость характеристическая*).

## Уравнение состояния раствора полимера –

уравнение, связывающее между собой термодинамические (макроскопические) параметры (температура, давление, концентрация, объем, химический потенциал и др.) системы, находящейся в равновесии. В общем виде уравнения состояния записывают как  $f(T, P, C, V, \Delta\mu, \dots) = 0$  и при необходимости решают относительно выбранного свойства, например, давления:  $P = f(T, C, V, \dots)$ .

Для растворов полимеров уравнение состояния удобно решать относительно осмотического давления раствора  $\pi$ , которое является экспериментально измеряемой величиной (1), явно зависит от макроскопических параметров раствора, в первую очередь, температуры и концентрации (2), отражает химическую природу полимера и растворителя (3) и служит мерой термодинамического сродства между ними (4).

Для разбавленных и полуразбавленных растворов полимеров уравнение состояния записывают в форме вириального уравнения, пренебрегая слагаемыми со степенью выше двух

$$\pi = RT[A_1C + A_2C^2]$$

или для приведенного осмотического давления

$$\frac{\pi}{C} = RT[A_1 + A_2C],$$

где первый вириальный коэффициент  $A_1 = \frac{1}{M_2}$  имеет физический смысл обратной

молекулярной массы полимера, а второй вириальный коэффициент

$$A_2 = \frac{\rho_1}{\rho_2^2 M_1} \left( \frac{1}{2} - \chi \right)$$
 включает параметр взаимодействия «полимер-растворитель»  $\chi$ ,

т.е. содержит информацию о характере взаимодействий между молекулами полимера и растворителя. (Здесь  $\rho_1$  и  $\rho_2$  – плотности растворителя и полимера, соответственно, а  $M_1$  – молекулярная масса растворителя).

Графически зависимость приведенного осмотического давления от концентрации представляет собой прямую с тангенсом угла наклона, равным  $RTA_2$ , и отрезком, отсекаемым на оси ординат, равным  $RT/M_2$ . При данной температуре для данной пары «полимер–растворитель» величины  $M_2$  и  $A_2$  определяют из экспериментальных линейных зависимостей  $\pi/C$  от  $C$ . Для полидисперсных полимеров экспериментально определенная молекулярная масса является среднечисловой.

Знак второго вириального коэффициента  $A_2$  и величина параметра взаимодействия  $\chi$  содержат информацию о сродстве между полимером и растворителем, т.е. о термодинамическом качестве растворителя по отношению к растворенному полимеру.

Если  $A_2 = 0$  ( $\chi = 1/2$ ), уравнение состояния соответствует закону Вант-Гоффа, выведенному для идеального раствора:  $\frac{\pi}{C} = RT$ . При любой концентрации

реальный полимерный раствор имеет то же осмотическое давление, что и идеальный:  $\pi = \pi_{\text{ид}}$ . При данной температуре такой растворитель для данного полимера называют тэта-растворителем ( $\Theta$ -растворитель).

Если  $A_2 > 0$  ( $\chi < 1/2$ ), то при любой концентрации раствора его осмотическое давление выше идеального:  $\pi > \pi_{\text{ид}}$ . Это означает, что молекулы растворителя имеют существенное сродство к макромолекулам полимера. Такой растворитель называют хорошим растворителем для выбранного полимера.

Если  $A_2 < 0$  ( $\chi > 1/2$ ), то при любой концентрации  $\pi < \pi_{\text{ид}}$ . Для таких систем сродство полимера к растворителю мало. И молекулы полимера, и молекулы растворителя предпочитают взаимодействовать с себе подобными. Такой растворитель обозначают как плохой растворитель по отношению к выбранному полимеру.

Таким образом, при данной температуре для выбранного полимера существуют хорошие, плохие и  $\Theta$ -растворители, различающиеся по термодинамическому сродству к растворенному высокомолекулярному соединению.

Очевидно, что для данной пары «полимер-растворитель» термодинамическое сродство между компонентами является функцией температуры. При изменении температуры термодинамическое качество растворителя меняется, и растворитель последовательно ведет себя как хороший, плохой и  $\Theta$ -растворитель.

## Уравнение Флори-Фокса –

взаимосвязь характеристической вязкости раствора  $[\eta]$  и размера макромолекулярного клубка растворенного полимера.

Для  $\Theta$ -состояния раствора уравнение Флори-Фокса записывают как

$$[\eta] = \Phi \frac{\langle h^2 \rangle_{\Theta}^{3/2}}{M}$$

где  $\langle h^2 \rangle_{\Theta}^{1/2}$  – среднеквадратичное расстояние между концами полимерной цепи в  $\Theta$ -

условиях (невозмущенные размеры),  $\Phi = 2,5 N_A \frac{4}{3} \pi \left( \frac{1}{6} \right)^{3/2}$  – постоянная Флори, не зависящая от свойств полимера.

Для условий, отличных от  $\Theta$ -состояния, требуется учет коэффициента набухания макромолекулы  $\alpha$ :

$$[\eta] = \Phi \frac{\langle h^2 \rangle^{3/2}}{M} = \Phi \frac{\alpha^3 \langle h^2 \rangle_{\Theta}^{3/2}}{M}.$$

## Уравнение Хаггинса –

взаимосвязь приведенной вязкости  $\eta_{пр}$  раствора от концентрации полимера  $C$ :

$$\eta_{пр} = [\eta] + K_h [\eta]^2 C,$$

где  $K_h$  – безразмерная константа Хаггинса, а  $[\eta]$  – *характеристическая вязкость*.

На уравнении Хаггинса основано экспериментальное определение характеристической вязкости раствора путем экстраполяции линейной зависимости  $\eta_{пр} = f(C)$  на нулевую концентрацию –  $[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{пр}$ .

## Уравнение Эйнштейна –

взаимосвязь удельной вязкости  $\eta_{уд}$  и концентрации раствора (для дисперсий непротекаемых сплошных сфер):

$$\eta_{уд} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = 2.5 \varphi,$$

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

Из уравнения Эйнштейна вытекает следующее выражение для *характеристической вязкости*  $[\eta]$ :

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{уд}}{C} = \frac{2.5}{\rho},$$

где  $\rho$  – плотность частицы.

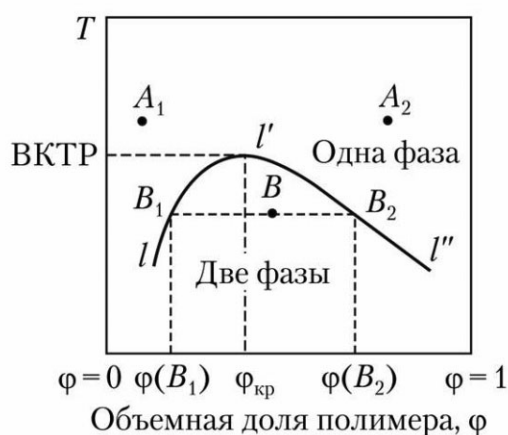
Таким образом, из уравнения Эйнштейна следует, что характеристическая вязкость раствора сплошных невзаимодействующих сфер определяется только плотностью вещества и не зависит от молекулярной массы и размеров частиц. Это уравнение справедливо также и в случае растворов частиц несферической формы, для которых численный коэффициент отличен от 2,5.



## Фазовые диаграммы растворов полимеров –

графическое выражение *правила фаз Гиббса*. Кривые растворимости полимера в данном растворителе (кривые взаимного смешения компонентов) в координатах «температура-состав».

При построении фазовых диаграмм состав выражают обычно в весовых ( $w$ ) или объемных ( $\varphi$ ) долях полимера (рис. 1). Область выше кривой соответствует



однофазной (гомогенной) системе. Например, в точках  $A_1$  или  $A_2$  система имеет две степени свободы. Это значит, что температуру и состав можно одновременно менять без изменения числа фаз в системе. При этом точке  $A_1$  отвечает истинный раствор полимера в растворителе, а точке  $A_2$  — истинный раствор жидкости в полимере.

Рис. 1. Пример фазовой диаграммы с ВКТР для двухкомпонентной системы «полимер–растворитель»

Область ниже кривой отвечает двухфазной системе. В точке  $B$  система расслаивается на две фазы: состава  $\varphi(B_1)$  и состава  $\varphi(B_2)$ . Фаза  $B_1$  обогащена растворителем (раствор полимера в растворителе), а фаза  $B_2$  — полимерным компонентом (раствор низкомолекулярного компонента в полимере). Линия  $B_1-B-B_2$ , параллельная оси абсцисс и соединяющая сосуществующие в равновесии фазы, называется **нодой** (от лат. *nodus* — узел, пояс). Соотношение объемов двух фаз обратно пропорционально отношению величин отрезков между точками  $B_1$ ,  $B$  и  $B_2$  («правило рычага»), т.е.

$$\frac{V(B_1)}{V(B_2)} = \frac{|BB_2|}{|BB_1|}.$$

Линия  $l-l'-l''$ , разделяющая области составов, отвечающих однофазной и двухфазной системам, называется **бинодалью**. Внутри области, ограниченной линией бинодали, система имеет одну степень свободы, т.е. одна переменная (температура или концентрация фаз) полностью определяет состояние системы. Каждой температуре соответствует свой состав сосуществующих фаз и наоборот. При этом свойства системы в каждой точке фазовой диаграммы не зависят от пути достижения равновесия: разбавления, концентрирования, охлаждения или нагревания. Если молекулы компонентов соизмеримы по размерам, то фазовая диаграмма симметрична относительно оси составов. Кривые смешения «полимер–растворитель» всегда резко асимметричны и заметно сдвинуты в сторону низких концентраций полимера.

**Верхняя критическая температура растворения (ВКТР)** – минимальная температура, выше которой ни при какой концентрации раствора полимера не наблюдается его расслоение. Концентрация раствора полимера, отвечающая ВКТР, называется *критической концентрацией*  $\phi_{кр}$  (рис. 1).

Системы с ВКТР характерны для случая эндотермического растворения полимера (теплота поглощается). Типичными примерами систем с ВКТР являются растворы малополярных полимеров в малополярных растворителях – «полистирол-циклогексан», «полиизобутилен-бензол», «ацетилцеллюлоза-хлороформ» и др.

**Нижняя критическая температура растворения (НКТР)** – максимальная температура, ниже которой ни при какой концентрации раствора полимера не наблюдается его расслоение.

Системы с НКТР (рис.2) характерны для случая экзотермического растворения полимера (теплота выделяется). Это типично для растворения полярных полимеров в полярных растворителях – «полиэтиленоксид-вода», «нитроцеллюлоза-этанол» и др.

Изменение энтальпии отрицательно за счет «сильных» энергетических эффектов, связанных с образованием водородных или донорно-акцепторных взаимодействий между звеньями полимера и молекулами растворителя. В то же время энтропия при растворении также уменьшается за счет иммобилизации растворителя в сольватных оболочках макромолекул.

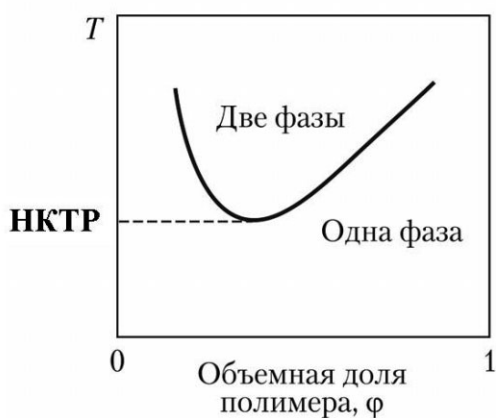


Рис. 2. Пример фазовой диаграммы с НКТР для двухкомпонентной системы «полимер-растворитель»

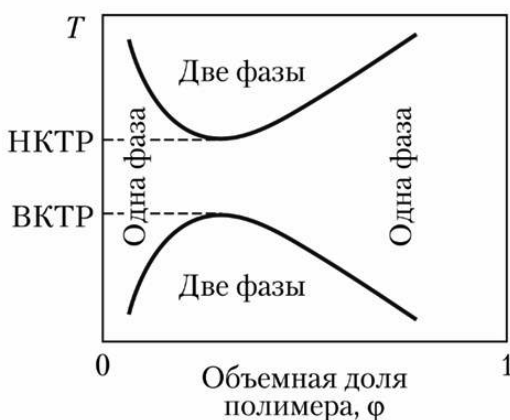


Рис. 3. Фазовые диаграммы двухкомпонентных систем «полимер-растворитель»: НКТР < ВКТР (слева) и НКТР > ВКТР (справа)

С физической точки зрения причины появления НКТР связаны, во-первых, с разрушением упомянутых выше специфических взаимодействий между полимером и растворителем при нагревании, что ухудшает совместимость компонентов. Во-вторых, появление НКТР определяется разницей в коэффициентах объемного термического расширения полимера и растворителя. При нагревании растворитель расширяется

сильнее, сжимая макромолекулы и способствуя образованию ассоциатов с последующим выделением их в новую фазу.

Когда энтальпия и энтропия смешения обращают знаки при изменении температуры (например, из-за реорганизация структуры раствора вследствие изменения характера взаимодействия молекул растворителя и сегментов полимера), наблюдается более сложное фазовое поведение. В этом случае фазовые диаграммы являются комбинациями представленных выше диаграмм с ВКТР и НКТР.

Фазовая диаграмма, имеющая вид замкнутого контура (ВКТР > НКТР), характерна для раствора полипропиленоксида в воде. Фазовые диаграммы второго типа (ВКТР < НКТР) наблюдаются для систем «полистирол-циклогексан», «полиэтилен-алканы», «поливинилацетат-метанол», «поливиниловый спирт-вода», «полиизобутилен-бензол» и др. (рис. 3).

## Фазовые превращения полимеров –

совокупность фазовых переходов первого рода из кристаллического состояния в аморфное и обратно (плавление и кристаллизация), а также полиморфных переходов из одной кристаллохимической модификации в другую, сопровождающихся изменением типа элементарной кристаллической ячейки и морфологии.

Наиболее общими фазовыми превращениями являются фазовые переходы первого рода – *кристаллизация* и *плавление*, при которых скачкообразно меняются первые производные энергии Гиббса – энтальпия, энтропия и объем.

При постоянном фазовый переход протекает с уменьшением энергии Гиббса

$$\Delta G_{\text{ф.п.}} = \Delta H_{\text{ф.п.}} - T\Delta S_{\text{ф.п.}} < 0,$$

причем при плавлении наблюдается возрастание как энтальпии, так и энтропии:  $\Delta H_{\text{пл}} > 0$ ,  $\Delta S_{\text{пл}} > 0$ , а при кристаллизации изменение данных термодинамических функций имеет обратный знак:  $\Delta H_{\text{пл}} < 0$ ,  $\Delta S_{\text{пл}} < 0$ .

Отличительной чертой для полимеров является ярко выраженный *релаксационный, т.е. зависящий от времени, характер кристаллизации и плавления*.

Кинетической единицей, ответственной за кристаллизацию и плавление полимера, является сегмент макромолекулы, а элементарным актом кристаллизации и плавления служит переход сегмента из расплава в кристалл и наоборот. Для полимеров скорость подобных переходов невелика и, как правило, соизмерима со скоростью изменения температуры. Возникающие при этом эффекты можно продемонстрировать следующим образом.

На рис. 1 показаны dilatометрические кривые полукристаллического полимера, полученные при различной скорости нагревания  $dT/dt$ .

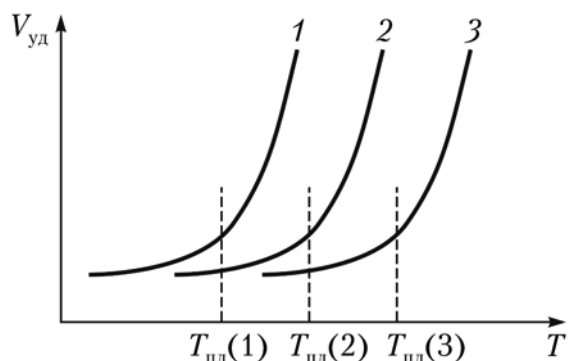
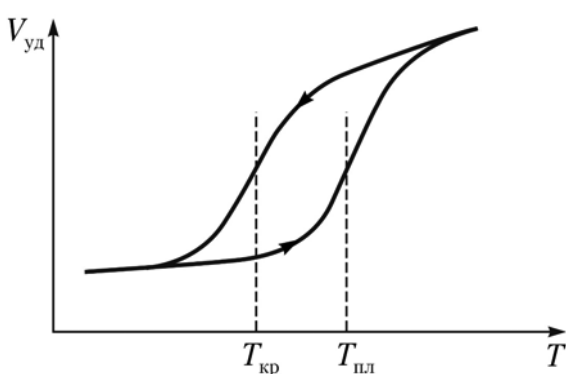


Рис. 1. Температурные зависимости удельного объема полукристаллического полимера, полученные при различных скоростях нагревания

$$dT/dt (1) < dT/dt (2) < dT/dt (3)$$

Увеличение скорости нагрева сопровождается сдвигом кривых в область более высоких температур и ростом температуры плавления, экспериментально определяемой по перегибу приведенных зависимостей. Аналогичное поведение характерно и для других методов определения температуры плавления полимеров в режиме нагрева с постоянной скоростью, например, для дифференциальной сканирующей калориметрии.

При повышении скорости нагрева сегменты не успевают перейти из кристаллической фазы в расплав и, как результат, плавление материала «запаздывает» или «отстает» от подъема температуры. Чем выше скорость нагрева, тем сильнее это «запаздывание», и плавление полимера фиксируется при все более высокой температуре. Для низкомолекулярных кристаллов времена элементарных актов плавления на порядки меньше, чем для полимеров, поэтому изменение скорости нагрева не влияет на величину температуры плавления.



Релаксационный характер фазовых переходов в полимерах проявляется также в несовпадении температур плавления и кристаллизации при нагревании и охлаждении образца (рис. 2).

**Рис. 2. Температурные зависимости удельного объема полукристаллического полимера при нагреве и охлаждении**

При нагревании с постоянной скоростью плавление «отстает» от подъема температуры, и эффективная температура плавления сдвинута вправо по температурной шкале. При охлаждении кристаллизация также «запаздывает», и температура кристаллизации смещается в область более низких температур. В результате, наблюдается четко выраженный гистерезис. Очевидно, что для низкомолекулярных кристаллов прямой (плавление) и обратный (кристаллизация) процессы проходят через одни и те же промежуточные состояния, в результате чего эти фазовые превращения скачкообразно протекают при одной и той же температуре.

## Характеристическая вязкость –

см. *Вязкость характеристическая*.

## Химические превращения полимеров –

химические реакции макромолекул, направленно используемые для модификации уже синтезированных полимеров и получения полимеров, которые не могут быть синтезированы непосредственно из мономеров (1), а также химические процессы с участием макромолекул, спонтанно протекающие при эксплуатации материалов под действием тепла, света, кислорода воздуха, механических напряжений и т.п. (2).

Различают

**реакции, протекающие без изменения степени полимеризации:**

- *полимераналогичные превращения*, при которых изменяется химическая структура боковых групп макромолекулы без изменения строения скелетной цепи;
- *внутримолекулярные реакции*, при которых изменяется строение скелетной цепи.

**реакции, протекающие с увеличением степени полимеризации:**

- *вулканизация, отверждение и дубление*;
- синтез блок- и привитых сополимеров.

**реакции, протекающие с уменьшением степени полимеризации:**

*деструкция и деполимеризация.*

С одной стороны, высокомолекулярные соединения вступают в большинство известных в органической химии реакций. При этом элементарные акты химических реакций полимеров по природе и механизмам практически не отличаются от таковых, характерных для низкомолекулярных соединений. Однако цепное строение макромолекул привносит в химические реакции полимеров ряд особенностей.

Например, при этерификации низкомолекулярного спирта на каждой промежуточной стадии в реакционной системе сосуществуют спирт, кислота, сложный эфир и вода, которые могут быть легко отделены друг от друга. При этерификации высокомолекулярного поливинилового спирта промежуточный продукт представляет собой сополимер, содержащий непрореагировавшие мономерные звенья со спиртовыми боковыми группами и прореагировавшие мономерные звенья со сложноэфирными боковыми группами, разделение которых невозможно. Отметим, что при любой промежуточной конверсии реакции различные макромолекулы имеют различный состав, что определяет т.н. композиционную неоднородность продукта. Кроме этого цепная природа макромолекул может оказывать существенное влияние на вероятность, механизм, скорость и направление реакции той или иной конкретной группы.

С другой стороны, помимо упомянутых выше известных реакций для высокомолекулярных соединений характерны специфические реакции, не имеющие аналогов в химии низкомолекулярных соединений. К ним относятся внутримолекулярная полициклизация, образование системы полисопряженных связей, сшивание, деполимеризация и т.д.

Отмеченную специфику химических превращений полимеров обсуждают в терминах **эффекта цепи**, основные проявления которого приведены ниже.

**Эффект «соседа»** характерен для полимераналогичных превращений и проявляется в изменении реакционной способности функциональной группы или звена под влиянием уже прореагировавшей соседней группы.

Выделим в полимерной цепи триаду мономерных звеньев, содержащих боковые реакционноспособные группы А, способные превращаться в группы В по схеме:



В этом случае различают три типа групп А:

1. группа А в центре триады ААА (их концентрация  $N_0$ , а кинетическая константа превращения в группу В –  $k_0$ );
2. группа А в центре триады ААВ (их концентрация  $N_1$ , а кинетическая константа превращения в группу В –  $k_1$ );
3. группа А в центре триады ВАВ (их концентрация  $N_2$ , а кинетическая константа превращения в группу В –  $k_2$ ).

Суммарная скорость превращения группы А в группу В равна:

$$-\frac{dN_A}{dt} = k_0 N_0 + k_1 N_1 + k_2 N_2,$$

где  $N_A = N_0 + N_1 + N_2$  – общая концентрация групп А.

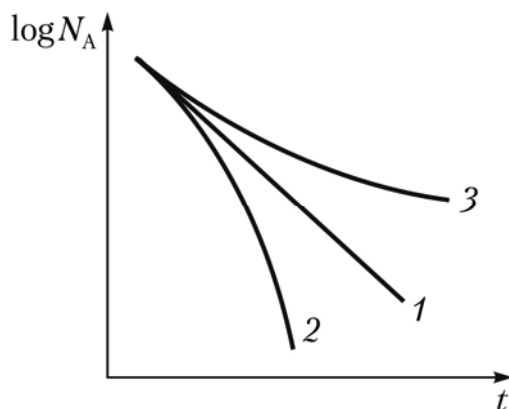
Кинетика процесса и строение продукта реакции существенно зависят от соотношения кинетических констант, для которого возможны три случая.

$k_0 = k_1 = k_2$  – эффект «соседа» отсутствует и уравнение скорости реакции имеет вид:

$$-\frac{dN_A}{dt} = k(N_0 + N_1 + N_2) = kN_A.$$

Кинетическая кривая такой реакции спрямляется в полулогарифмических координатах (кривая 1, Рис. 1).

Рис. 1. Кинетические кривые реакций с отсутствием эффекта «соседа» (1), ускоряющим (2) и замедляющим эффектом «соседа» (3)



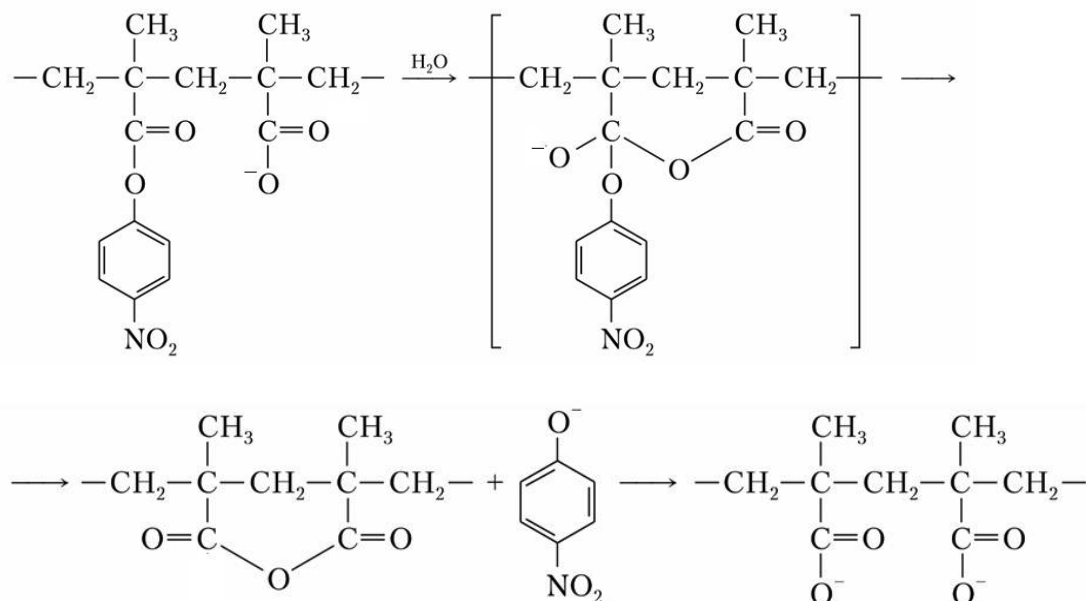
Примером реакции, протекающей без эффекта «соседа», может служить гидролиз полидифенилметилметакрилата в кислой и щелочной средах до полиметакриловой кислоты.

При отсутствии эффекта «соседа» распределение прореагировавших и непрореагировавших звеньев в промежуточных продуктах реакции носит статистический характер.

$k_0 \leq k_1 \leq k_2$  – **ускоряющий эффект «соседа»**, графически выражающийся кривой 2 на Рис. 1.

Примером реакции, протекающей с ускорением, служит гидролиз поли-*n*-нитрофенилметакрилата, скорость которого в  $10^4$  раз превышает скорость гидролиза низкомолекулярного аналога – *n*-нитрофенилового эфира изомасляной кислоты. В этом

случае эффект цепи проявляется в изменении механизма реакции: в полимере гидролиз эфирных групп протекает не под действием «внешних» ионов  $\text{OH}^-$ , а под влиянием соседних ионизированных карбоксильных групп:



При ускоряющем эффекте «соседа» распределение прореагировавших и непрореагировавших звеньев в промежуточных продуктах реакции носит блочный характер:  $\sim \text{AAAAABBBBBBAAAAA} \sim$ .

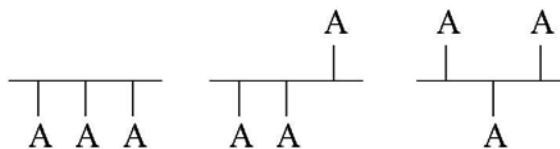
$k_0 \geq k_1 \geq k_2$  – *замедляющий эффект «соседа»*, графически выражающийся кривой 3 на Рис. 1.

С замедлением протекают реакции гидролиза полиметилметакрилата и полиметакриламида, хлорирование полиэтилена и др. В этом случае прореагировавшие и непрореагировавшие звенья в промежуточных продуктах реакции имеют тенденцию к чередованию.

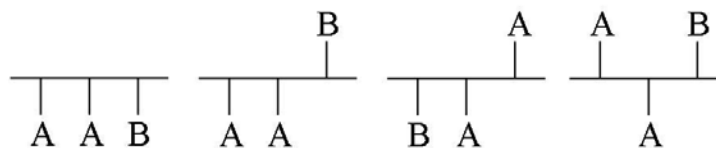
Кроме эффекта «соседа» для полимераналогичных превращений типичен **конфигурационный эффект**, учитывающий влияние стереоизомерии цепи на величины кинетических констант реакции.

В общем случае реакционная способность группы А зависит не только от природы соседней группы, но и от того, в центре какой триады – изо-, синдио- или атактической – эта группа находится. С учетом обоих факторов – эффекта «соседа» и конфигурационного эффекта – приходим к следующим десяти возможным вариантам.

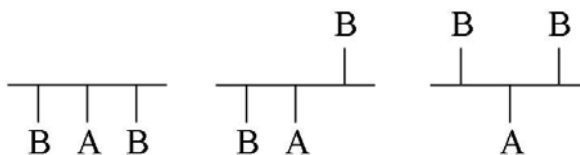
Для триады AAA:



Для триады AAB:

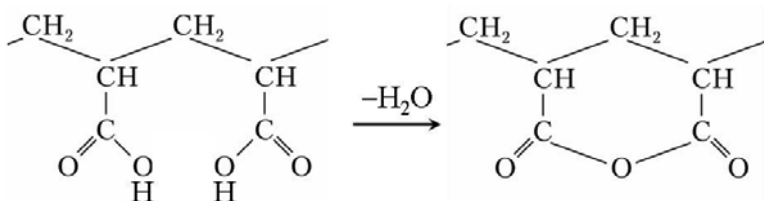


Для триады ВАВ:



Количественная оценка реакционной способности группы А является довольно сложной задачей, решение которой требует учета десяти кинетических констант превращения группы А в группу В.

Конфигурационный состав полимера играет заметную роль в реакциях внутримолекулярной циклизации. Например, ангидридизация полиакриловой кислоты наблюдаются только для изотактических полимеров:



**Конформационные эффекты**, определяющие специфику протекания химических реакций макромолекул, обсуждают с двух позиций.

Во-первых, *конформация* цепи определяет вероятность сближения двух участвующих в реакции звеньев. Если для осуществления какой-либо внутримакумолекулярной реакции необходимо сближение функциональных групп, разделенных большим числом звеньев, то вероятность реакции будет зависеть от вероятности конформации, обеспечивающей такое сближение, и от времени ее жизни.

Во-вторых, в процессе химического превращения меняется химическое строение цепи и, следовательно, энергия внутри- и межмолекулярного взаимодействия, потенциальные барьеры внутреннего вращения и пр., что оказывает существенное влияние на конформацию цепи. Сворачивание или разворачивание полимерной цепи в ходе реакции уменьшает или увеличивает доступность функциональных групп полимера, определяя тем самым замедление или ускорение реакции.

**Концентрационные эффекты** связаны с повышением локальной концентрации реагентов в окрестности макромолекулы по сравнению со средней концентрацией в объеме. В этом случае макромолекула играет роль своеобразной микрофазы, концентрируя вокруг себя низкомолекулярный реагент, что приводит к увеличению скорости реакции.

**Надмолекулярные эффекты** играют заметную роль в условиях, когда наблюдается ассоциация и агрегация макромолекул в растворе, а также в случае реакций, протекающих в твердой фазе. Наличие надмолекулярных образований приводит, в первую очередь, к уменьшению скорости диффузии низкомолекулярного реагента к функциональным группам полимера.

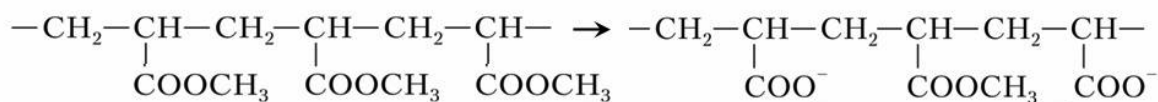
Примером могут служить многочисленные реакции функциональных групп целлюлозы, скорость и полнота прохождения которых зависят от характера предварительной обработки, "активации" целлюлозы. Так, например, гидрообработка способствует увеличению максимальной глубины превращения в реакции ацетилирования, т.к. вода, вызывая набухание целлюлозы, повышает доступность гидроксильных групп.



Другим примером является хлорирование полиэтилена в разбавленном растворе хлорбензола. В этом случае при температуре ниже 130°C образуются неоднородные по составу продукты, что объясняют существованием ассоциатов полиэтилена в растворе: макромолекулы на поверхности ассоциатов хлорируются до глубоких конверсий, а внутри ассоциатов – до низких конверсий. Нагрев реакционной системы выше 130°C приводит к разрушению ассоциатов и получению более однородного по составу продукта.

Надмолекулярные эффекты особенно ярко проявляются при химической модификации полимеров в твердом состоянии. С увеличением степени упорядоченности надмолекулярных структур затрудняется доступ внешнего реагента к функциональным группам макромолекул, что приводит к уменьшению скорости реакции. Например, при хлорировании полиэтилена аморфные участки хлорируются гораздо быстрее, чем кристаллические. Ориентация же цепей способствует протеканию внутримолекулярной реакции. Например, глубина дегидратации поливинилового спирта увеличивается при повышении степени вытяжки полимера.

**Электростатические эффекты** проявляются в химических реакциях с участием заряженных макромолекул. Например, щелочной гидролиз поли(мет)акрилатов протекает с замедлением вследствие того, что электростатическое отталкивание, создаваемое образующимися карбоксилат-анионами  $\text{COO}^-$ , препятствует подходу гидроксил-анионов  $\text{OH}^-$ , катализирующих гидролиз:



Следует отметить, что все перечисленные эффекты цепи редко проявляются по отдельности в чистом виде. Обычно надмолекулярная реакция характеризуется наложением одновременно нескольких эффектов, что значительно осложняет изучение механизма и кинетики химических превращений полимеров.

## Хрупкость –

механическое поведение, характерное для полимеров при температурах ниже температуры хрупкости и отличающееся хрупким разрушением на начальном участке деформационной кривой до предела вынужденной эластичности (для полимерных стекол) или предела рекристаллизации (для полукристаллических полимеров).

– Ц –

### Цепь кинетическая –

в полимеризации – число молекул мономера, приходящихся на один образовавшийся активный центр радикальной или ионной природы до его гибели при обрыве цепи.

Длину кинетической цепи  $\nu$  считают равной отношению скоростей роста  $V_p$  и обрыва цепи  $V_o$ :

$$\nu = V_p / V_o.$$

### Цепь материальная –

в полимеризации – число молекул мономера, приходящихся на один образовавшийся активный центр радикальной или ионной природы до его гибели при обрыве и передаче цепи.

Длина материальной цепи идентична *степени полимеризации* полимера  $\bar{P}_n$  и представляет собой отношение скорости роста цепи  $V_p$  к сумме скоростей обрыва  $V_o$  и передачи цепи  $V_{пер}$ :

$$\bar{P}_n = \frac{V_p}{V_o + \sum V_{пер}},$$

где  $\sum V_{пер}$  – суммарная скорость передачи на мономер, растворитель и полимер.

- Э -

## Эластичность –

см. *Упругость*.

## Эластомеры –

см. *Каучуки*.

## Электропроводящие полимерные материалы –

класс современных полимерных материалов, сочетающих высокую электропроводность, малый удельный вес, пластичность, прочность, способность к формовке и т.п.

Стратегия развития электропроводящих полимерных материалов включает следующие направления:

1. разработку композитов, в которых традиционные электропроводящие соединения (графит, углеродные, металлические и металлизированные волокна, металлическая пудра) помещены в пластичную полимерную матрицу на основе термо- и реактопластов или каучуков;
2. синтез полисопряженных полимеров, таких как полифениленвинилен, полиацетилен, полианилин, полипирролы, политиофены и пр.

Путем соответствующей модификации (в первую очередь, допирования донорами или акцепторами электронов) электропроводность полисопряженных полимеров можно варьировать в пределах от электропроводности полупроводников до уровня электропроводности металлов. Более того, некоторые сопряженные полимеры проявляют электролюминесцентные свойства – они светятся при прохождении электрического тока и, наоборот, поглощение света создает в них электрический заряд. Последнее, по сути дела, отражает принцип работы солнечных батарей. Например, полимерные листы из допированного полиацетилена преобразуют солнечную энергию в электрическую с коэффициентом полезного действия, сопоставимым с таковым для кремниевых солнечных батарей.

Замена неорганических полупроводников и металлов полимерными материалами определила развитие новой области техники – молекулярной электроники. В рамках этого направления удастся достичь высокой скорости действий в электронике и компьютерной технике, а также обеспечить возможность контроля электрических и оптических характеристик устройств и аппаратов.

Основным недостатком полисопряженных полимеров является хрупкость. Для придания конечному изделию необходимых механических свойств электропроводящие полисопряженные полимеры комбинируют с пластическими массами, получая в результате электропроводящие полимер–полимерные композиты. В простейшем варианте тонкие пленки хрупкого электропроводящего полимера наносят на пластичные полимерные носители из полиэтилена, (мет)акрилатов и т.д. Более сложные конструкции включают формирование перколированных электропроводящих слоев или каналов в объеме пластичных полимерных матриц.

Перспективы развития электропроводящих полимеров и композитов связаны с их использованием в конденсаторах, элементах памяти компьютеров, фотопреобразователях, аккумуляторах, упомянутых выше солнечных батареях и т.д.

## **Элементоорганические полимеры –**

см. *Полимеры элементоорганические.*

## **Эффект цепи –**

совокупность специфических особенностей протекания химических реакций с участием макромолекул, обусловленных их цепным строением (см. *Химические превращения полимеров*).

К эффектам цепи относят эффект «соседа», а также конфигурационный, конформационный, концентрационный, надмолекулярный и электростатический эффекты. Отметим, что все перечисленные эффекты редко проявляются по отдельности в чистом виде. Обычно макромолекулярная реакция характеризуется наложением одновременно нескольких эффектов, что значительно осложняет изучение, описание и прогнозирование химических превращений полимеров.