

Учреждение образования  
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**Э. Т. Крутько**  
**А. И. Глоба**  
**Н. Р. Прокопчук**

---

# **ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ И КОМПОЗИЦИЙ**

---

**В 2-х частях**

## **Часть 1**

*Утверждено*

*Министерством образования Республики Беларусь  
в качестве учебника для студентов  
учреждений высшего образования по специальности  
«Химическая технология органических веществ,  
материалов и изделий»*

Минск 2021

УДК 667.621.6(075.8)

ББК 35.742я73

К84

**Р е ц е н з е н т ы :**

кафедра высокомолекулярных соединений Белорусского  
государственного университета (доктор химических наук,  
профессор, заведующий кафедрой *С. В. Костюк*);

доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией  
коллоидной химии лиофобных систем ГНУ «Институт общей  
и неорганической химии НАН Беларуси» *В. Д. Кошевар*

*Все права на данное издание защищены. Воспроизведение всей книги или  
ее части не может быть осуществлено без разрешения учреждения образо-  
вания «Белорусский государственный технологический университет».*

**Крутько, Э. Т.**

К84

Химия и технология пленкообразующих веществ и ком-  
позиций : учеб. для студентов специальности «Химическая  
технология органических веществ, материалов и изделий» :  
в 2 ч. / Э. Т. Крутько, А. И. Глоба, Н. Р. Прокопчук. – Минск :  
БГТУ, 2021. – Ч. 1. – 212 с.

ISBN 978-985-530-915-5.

Издание состоит из двух частей. В первой части изложены теорети-  
ческие основы синтеза пленкообразующих полимеров полимеризацион-  
ного и поликонденсационного типов, их физические состояния при нане-  
сении покрытий, процессы пленкообразования из растворов, дисперсий и  
порошков. Рассмотрены превращения, происходящие при формировании  
лакокрасочных покрытий, а также виды старения и способы стабилизации  
полимеров-пленкообразователей.

Учебник предназначен для студентов специальности «Химическая  
технология органических веществ, материалов и изделий», а также может  
использоваться преподавателями учреждений высшего и среднего специ-  
ального образования, инженерно-техническими и научными работниками,  
занятыми в области получения, исследования и применения лакокрасоч-  
ных материалов и покрытий на их основе.

УДК 667.621.6(075.8)

ББК 35.742я73

ISBN 978-985-530-915-5 (Ч. 1) © УО «Белорусский государственный  
технологический университет», 2021

ISBN 978-985-530-914-8

© Крутько Э. Т., Глоба А. И.,  
Прокопчук Н. Р., 2021

---

## ОГЛАВЛЕНИЕ

---

ПРЕДИСЛОВИЕ .....	5
ВВЕДЕНИЕ .....	6
Глава 1. МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ .....	11
1.1. Основные понятия химии полимеров. Классификация полимеров .....	11
1.2. Степень полимеризации и молекулярная масса полимеров. Понятие о молекулярно-массовом распределении.....	19
1.3. Агрегатные и фазовые состояния полимеров .....	23
1.4. Надмолекулярные структуры пленкообразующих веществ .....	26
Глава 2. РЕАКЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ПОЛИМЕРОВ .....	36
2.1. Радикальная полимеризация .....	38
2.2. Ионная полимеризация .....	45
2.3. Стереоспецифическая полимеризация .....	48
2.4. Сополимеризация .....	50
2.5. Ступенчатая полимеризация и поликонденсация .....	54
2.6. Химические реакции полимеров и возможности химической модификации .....	59
2.7. Полимераналогичные и внутримолекулярные превращения.....	63
2.8. Межмолекулярные реакции полимеров .....	71
Глава 3. ФИЗИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ПОЛИМЕРОВ ПРИ НАНЕСЕНИИ ПОКРЫТИЙ .....	80
3.1. Общие сведения о растворах полимеров .....	80
3.1.1. Растворимость и параметры растворимости .....	81
3.1.2. Трехмерный параметр растворимости .....	83
3.1.3. Несовместимость растворов полимеров .....	88
3.2. Водные системы пленкообразующих веществ .....	89

3.3. Реология растворов и расплавов пленкообразователей	93
3.3.1. Влияние температуры на вязкость расплавов и растворов полимеров .....	94
3.3.2. Влияние концентрации полимера и термодинамического качества растворителя на вязкость концентрированных растворов полимеров	96
3.3.3. Влияние молекулярной массы и разветвленности макромолекул на вязкость растворов и расплавов полимеров .....	98
3.4. Методы измерения вязкостных свойств растворов и расплавов полимеров .....	100
3.4.1. Метод капиллярной вискозиметрии .....	100
3.4.2. Метод падающего шарика .....	104
3.4.3. Методы ротационной вискозиметрии .....	105
3.4.4. Метод сдвига параллельных плоскостей .....	107
3.5. Механические свойства полимеров – вязкоэластичность	107
3.5.1. Измерение вязкоэластичности. Испытания на растяжение .....	112
3.5.2. Термомеханический метод изучения физических состояний пленкообразователей .....	114
3.5.3. Динамический механический анализ .....	117
3.5.4. Температурная зависимость поведения полимеров – температура стеклования .....	118
3.5.5. Влияние значения температуры стеклования на свойства покрытий .....	121
Глава 4. ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДО-, ОРГАНО-, АЭРОДИСПЕРСНЫХ И ПИГМЕНТИРОВАННЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПОКРЫТИЙ НА ИХ ОСНОВЕ .....	123
4.1. Общие сведения о пленкообразовании .....	123
4.2. Пленкообразование, осуществляемое без химических превращений .....	125
4.2.1. Формирование покрытий из растворов пленкообразующих .....	125
4.2.2. Формирование покрытий из водорастворимых полимеров .....	131
4.2.3. Формирование покрытий из водных дисперсий полимеров .....	132

4.2.4. Формирование покрытий из органодисперсий полимеров .....	138
4.2.5. Формирование покрытий из порошковых пленкообразователей .....	140
4.3. Пленкообразование, осуществляемое в результате химических превращений .....	147
4.3.1. Системы с низким и средним сухим остатком..	148
4.3.2. Системы с высоким сухим остатком .....	152
4.3.3. Полимеризация на поверхности субстрата .....	153
4.3.4. Поликонденсация на поверхности субстрата ....	160
4.3.5. Структурные превращения пленкообразователей в процессе формирования покрытий .....	163
Глава 5. УСТОЙЧИВОСТЬ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ПОЛИМЕРОВ К ЭНЕРГЕТИЧЕСКИМ И ХИМИЧЕСКИМ ВОЗДЕЙСТВИЯМ .....	169
5.1. Старение полимеров под воздействием тепла и излучений .....	169
5.1.1. Понятие о старении полимеров .....	169
5.1.2. Термодеструкция и термическая стойкость полимеров .....	173
5.1.3. Деструкция полимеров под действием физических и механических факторов .....	182
5.2. Деструкция полимеров под воздействием кислорода и химических реагентов .....	188
5.2.1. Действие кислорода на полимеры. Окисление и окислительная деструкция .....	188
5.2.2. Деструкция полимеров под действием химических агентов .....	198
5.2.3. Принципы стабилизации полимеров в целях защиты их от старения .....	201

---

## ПРЕДИСЛОВИЕ

---

Первая часть книги посвящена теоретическим основам синтеза пленкообразующих полимеров и олигомеров полимеризационного и поликонденсационного типов. Они базируются на фундаментальных положениях общей, физической, коллоидной, органической химии, а также физикохимии высокомолекулярных соединений. Без знания основополагающих принципов этих научных дисциплин невозможно понять технологию производства полимерных материалов, а также целенаправленно регулировать эксплуатационные свойства полимер-олигомерных композиций для создания полимерных материалов различного функционального назначения на их основе.

В книге подробно рассмотрены физические состояния при нанесении покрытий, процессы пленкообразования из растворов, дисперсий и порошков. Большое внимание уделено превращениям, происходящим при формировании лакокрасочных покрытий, а также видам старения и способам стабилизации полимеров-пленкообразователей.

Во второй части учебника уделено внимание химическим основам и технологии получения широкого спектра пленкообразующих веществ, как синтетических, так и природных. Для каждого типа полимера рассмотрены сырье, производство, применение и свойства как самого полимера, так и лакокрасочных материалов и покрытий на его основе. Особое внимание акцентируется на органорастворимых алкидных, фенолформальдегидных, эпоксидных, пленкообразующих поликонденсационного типа, а также водно-дисперсионных акриловых пленкообразующих полимеризационного типа. Проанализированы их технологические, физико-химические и технические характеристики.

Издание сочетает основательную теоретическую информацию с многочисленными практическими примерами. Рассмотрены вопросы техники безопасности и экологические аспекты, связанные с производством и применением полимерных материалов.

---

## ВВЕДЕНИЕ

---

Лакокрасочные материалы (ЛКМ) в настоящее время нашли широкое распространение практически во всех отраслях народного хозяйства для создания покрытий на их основе различного функционального назначения.

Основные ЛКМ, согласно ГОСТ 9825-73 (с изменениями № 1, 2), классифицируются по виду, роду пленкообразующего вещества и преимущественному назначению материала.

*Пленкообразующие вещества* – синтетические или природные вещества, способные при нанесении на поверхность образовывать пленки за сравнительно небольшой промежуток времени (от нескольких минут до суток). Важнейшими свойствами таких пленок являются адгезия к поверхности, твердость, эластичность, влагонепроницаемость, стойкость к атмосферным и другим воздействиям внешней среды. В ЛКМ, содержащих порошкообразные пигменты и наполнители (краски, шпатлевочные составы), пленкообразующие вещества одновременно играют и роль связующих. Пленкообразующие вещества наносят на поверхность в виде растворов в органических растворителях, дисперсий в воде или в пластификаторах, в виде расплавов.

В зависимости от происхождения различают:

- натуральные (природные) пленкообразующие вещества (растительные и животные клеи, льняное, тунговое и дегидратированное касторовое масла, продукты переработки канифоли и др.);
- синтетические пленкообразующие вещества.

В настоящее время синтетические пленкообразующие вещества все в большей степени заменяют натуральные, что позволяет экономить дорогостоящее сырье, широко варьировать эксплуатационные свойства покрытий.

По химической природе почти все пленкообразующие вещества – органические соединения. Из неорганических пленкообразующих веществ незначительное применение находит лишь жидкое стекло. В последнее время все большее распространение приобретают элементоорганические пленкообразующие вещества, среди

которых чаще всего используются полиорганосилоксаны (кремнийорганические полимеры), образующие гидрофобные термостойкие покрытия с хорошими диэлектрическими характеристиками.

В качестве пленкообразующих веществ для приготовления ЛКМ наиболее применяемые низкомолекулярные соединения, например триглицериды масел, канифоль, битумы, а также полимеры линейного или разветвленного строения с низкой степенью полимеризации (алкидные, эпоксидные и другие смолы). Такие пленкообразующие вещества способны растворяться в органических растворителях, образуя растворы с вязкостью, пригодной для нанесения при концентрации 10–50%. Они позволяют при однослойном нанесении (кистью, окунанием, распылением) получать пленки толщиной 10–30 мкм, обладающие хорошей адгезией. Менее концентрированные растворы практически непригодны, так как требуют нанесения 10–12 слоев.

При растворении пленкообразующих веществ нарушаются силы межмолекулярного взаимодействия (когезии), обусловленные полярностью молекул, дисперсионными силами, водородными связями. Проникающий между макромолекулами пленкообразующего вещества растворитель вначале раздвигает их, а затем полностью разъединяет с образованием более или менее вязкого раствора. Для растворения некоторых пленкообразующих веществ вместо горючих, токсичных и дефицитных органических растворителей можно применять воду. Натуральные водорастворимые пленкообразующие вещества (растительные, животные клеи, казеин, декстрин) издавна используют для приготовления строительных и художественных красок, в настоящее время получены водорастворимые синтетические пленкообразующие вещества (алкидные, фенолоформальдегидные и др.), которые нашли применение в машиностроении.

Известны пленкообразующие вещества, представляющие собой растворы реакционноспособных олигомеров в мономере, которые сополимеризуются в присутствии инициатора и ускорителя. При этом исключается использование летучих растворителей и образуется сравнительно толстая пленка (например, растворы полиэфирмалеинатов в стироле, винилтолуоле и т. п.).

В качестве пленкообразующих веществ применяют также полимеры с большой молекулярной массой, нерастворимые или образующие высоковязкие растворы даже при низких концентрациях.



Такие полимеры можно наносить на поверхность из расплавов методами газоплазменного или вихревого напыления (полиэтилен, полиамиды), а также в виде суспензий в воде (бутадиенстирольные и поливинилацетатные латексы) или в пластификаторах (пластизоли на основе полимеров и сополимеров винилхлорида и др.). Это позволяет без использования растворителей получать при однократном нанесении сравнительно толстые пленки (100–1000 мкм) со свойствами, отличными от свойств обычных лакокрасочных покрытий (повышенная прочность, обусловленная большой длиной цепи макромолекул, химическая стойкость, термостойкость и др.).

Различают термопластичные и термореактивные пленкообразующие вещества.

Термопластичные (обратимые, непревращаемые) пленкообразующие вещества образуют пленки в результате физических процессов: испарения растворителя из лаков и красок (нитроцеллюлоза, перхлорвиниловые смолы и др.), а также воды из дисперсий (поливинилацетат, полиакриловые латексы и др.), отвердевания при охлаждении нанесенного расплава (полиэтилен, полиамиды и др.). При этом восстанавливается действие сил взаимного притяжения между молекулами пленкообразующего вещества. К физическим процессам пленкообразования относится также желатинирование пластизолов, происходящее при термообработке и приводящее к образованию гомогенной пластифицированной пленки полимера.

Термореактивные (превращаемые, необратимые) пленкообразующие вещества после нанесения лакокрасочного материала на поверхность образуют пленку полимера сетчатого строения (отверждаются) за счет химических процессов поликонденсации и полимеризации. В большинстве случаев отверждению предшествует физический процесс – испарение растворителя. Скорость процессов химического превращения можно регулировать введением соответствующих катализаторов или ингибиторов.

Свойства получаемых пленок зависят от их строения и химического состава элементарных звеньев в цепях макромолекул. С увеличением длины цепей линейных молекул улучшаются их эластичность и прочность. Алифатические заместители препятствуют тесному сближению молекул пленкообразующих веществ и уменьшают силы межмолекулярного сцепления. Это повышает эластичность и морозостойкость пленок. Полярные заместители (атомы

галогенов, группы OH, CN, COOH) увеличивают взаимодействие молекул между собой и делают пленку менее эластичной. Эластичность повышается введением в полимеры пластификаторов. Эластичность пленок пленкообразующего вещества сетчатого строения, помимо прочих факторов, зависит от частоты сетки: пленки с очень частой сеткой хрупки. Наличие в цепях макромолекул бензольных ядер, а также атомов кремния, алюминия и титана способствует повышению термостойкости; хлора и фосфора – снижению горючести; хлора и фтора – улучшению химической стойкости. Присутствие реакционноспособных групп (например, двойных связей, гидроксильных) уменьшает химическую стойкость пленок.

При эксплуатации пленкообразующие вещества стареют – теряют прочностные свойства и становятся хрупкими. Старение ускоряется под действием света, резких перепадов температур, кислорода воздуха, влаги, радиоактивного облучения, механического разрушения. Процессы старения пленкообразующих веществ можно замедлить добавлением в пленкообразователь стабилизаторов и антистарителей, введением пигментов, оказывающих экранирующее действие, хотя некоторые пигменты (диоксид титана, цинковые белила) ускоряют окисление пленкообразующих веществ под действием света, так как обладают фотохимической активностью.

Особое место в лакокрасочной технологии занимает модификация пленкообразующих веществ. Так, полиэфиры химически модифицируют жирными кислотами растительных масел для повышения эластичности, адгезии, придания способности к химическому отверждению при естественной сушке (химическая модификация). Кроме того, их комбинируют (смешивают) с фенолоальдегидами или аминокальдегидами для повышения твердости (физическая модификация). Часто такие композиции способны к химическому взаимодействию при отверждении на подложке (смешанная модификация).

Рассмотрению всех этих аспектов химии и технологии пленкообразующих и посвящена данная книга.

## Глава 1

---

# МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

---

### 1.1. Основные понятия химии полимеров. Классификация полимеров

Пленкообразователями, которые часто неточно называют связующими, могут быть органические полимеры или олигомеры (преполимеры), образующие полимеры в процессе отверждения покрытия. Назначение пленкообразователя – формировать когезионную лакокрасочную пленку или покрытие на конкретной подложке и, если нужно, удерживать вместе все другие нелетучие компоненты данного покрытия, в особенности пигменты и наполнители. Таким образом, пленкообразователь является основой любого ЛКМ.

В зависимости от происхождения пленкообразователи могут быть разделены:

- на природные;
- искусственные (модифицированные природные);
- синтетические.

Важность пленкообразователей возрастает в указанной выше последовательности. Немодифицированные природные полимерные вещества в настоящее время используются в очень небольшом количестве в немногих ЛКМ, их никогда не применяют в качестве единственного пленкообразователя. За исключением так называемых биопокровтий или природных покрытий, природные пленкообразователи используют в настоящее время в основном в некоторых типографских красках.

В зависимости от способа получения пленкообразующие вещества делят на полимеризационные и поликонденсационные.

Прежде чем перейти к рассмотрению химии и свойств отдельных пленкообразователей, важно ознакомиться с основами науки о полимерах, которые будут изложены в этом разделе.

*Мономерами* называются вещества, состоящие из малых реакционноспособных молекул, которые могут быть превращены в полимер по реакции полимеризации или поликонденсации.

*Олигомеры* – полимеры низкой молекулярной массы (обычно не более нескольких тысяч). Олигомерами часто называют полимеры со степенью полимеризации меньше той, при которой начинают проявляться специфические свойства полимера, связанные с гибкостью его макромолекул. Важное значение имеют олигомеры, которые содержат функциональные группы, обуславливающие способность молекул олигомера соединяться друг с другом с образованием длинных молекулярных цепей или трехмерных сетчатых структур (фенолоформальдегидные смолы в стадии резолы, смолы эпоксидные, полиэфиракрилаты, которые полимеризуются за счет концевых двойных связей, и др.).

*Полимеры* – высокомолекулярные соединения, макромолекулы которых состоят из большого числа повторяющихся звеньев с молекулярной массой, составляющей величину от нескольких тысяч до нескольких миллионов. В состав молекул высокомолекулярных соединений (макромолекул) входят сотни и тысячи атомов, связанных друг с другом силами главных валентностей.

Строение полимеров в виде длинных макромолекул, звенья которых связаны химическими связями вдоль цепи макромолекул, доказано различными способами. Одним из методов анализа химического строения молекул является рентгеноструктурный анализ. С помощью этого метода можно определять расстояние между центрами масс соседних атомов, связанных как химическими, так и межмолекулярными (физическими) связями. Поскольку длины химических связей в низкомолекулярных кристаллических веществах хорошо известны, можно, проведя рентгеноструктурный анализ ориентированных полимерных систем, находящихся в кристаллическом состоянии, определить, какие из атомов расположены на расстоянии друг от друга, равном длине химической связи, а какие – на большем расстоянии, т. е. химически не связаны. Этим путем и было установлено наличие химических связей вдоль цепи макромолекулы и межмолекулярных связей у соседних атомов как внутри цепи, так и между соседними цепями.

Говоря о структурной формуле макромолекул, необходимо отметить, что атомы или атомные группировки в молекуле

высокомолекулярного соединения могут располагаться либо в виде длинной цепи (*линейные*, например целлюлоза), либо в виде длинной цепи с разветвлениями (*разветвленные*, например амилопектин), либо, наконец, в виде трехмерной сетки, состоящей из отрезков цепного строения (*сшитые*, например фенолоальдегидные смолы) (рис. 1).

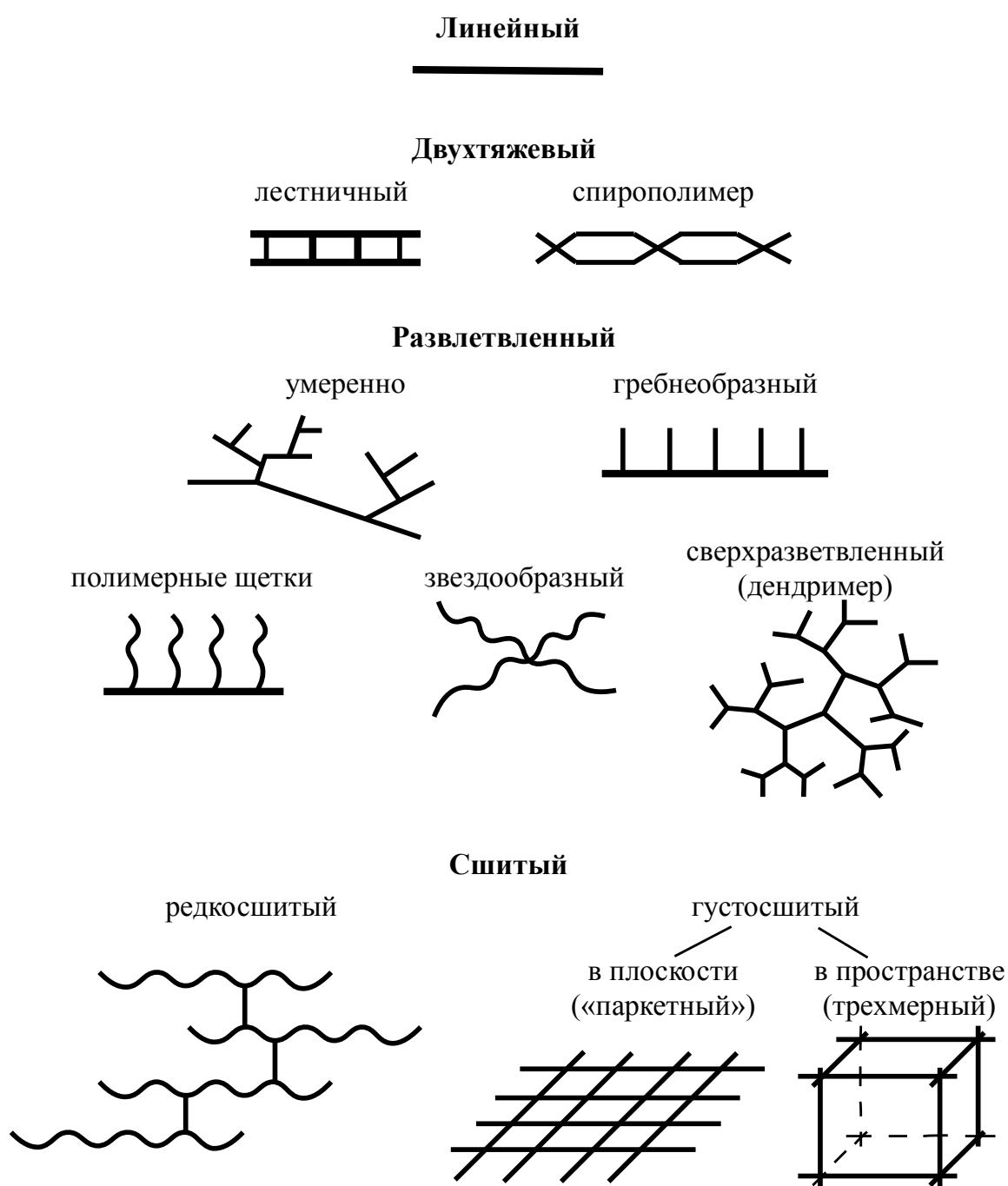


Рис. 1. Разновидности структур полимеров

Разновидностью линейных полимеров являются лестничные и спирополимеры.

*Лестничные полимеры* (полимеры со сдвоенной цепью, двухтяжевые полимеры) – это линейные высокомолекулярные соединения, макромолекулы которых представляют собой протяженную систему конденсированных циклов.

*Спирополимеры* являются подклассом лестничных полимеров и характеризуются наличием колец, имеющих один общий атом. Лестничные и спирополимеры представляют особый большой научный и практический интерес, поскольку они обладают повышенной устойчивостью к разложению по сравнению с обычными линейными полимерами.

В свою очередь разветвленные полимеры также могут иметь различную структуру. Так, выделяют *гребнеобразные полимеры* и *полимерные щетки*, боковые ветви которых присоединены к основной цепи либо регулярно, либо статистически, либо они образуют градиентную последовательность.

*Звездообразные полимеры* характеризуются наличием ветвей (лучей), исходящих из одного центра. Разработаны методы синтеза как симметричных звезд, все ветви которых имеют одинаковую длину, так и асимметричных звезд с лучами, различающимися по длине цепи или химической структуре. Последние называются микролучевыми. Асимметричные 3-лучевые звезды иногда называют Т-полимерами (две ветви короткие, одна длинная) и У-полимерами (одна короткая, две длинные).

*Дендримеры (сверхразветвленные полимеры)* – это древовидные макромолекулы нерегулярного строения, получаемые с использованием традиционных методов полимеризации или поликонденсации. Они обычно служат строительным материалом для более сложных полимерных структур. Будучи сочлененными с цепью основного полимера с одного конца, называются веерообразными, с обоих концов – «гантель», привитые к основной макромолекуле в значительном числе, – древовидные.

Сетчатые полимеры могут различаться степенью сшивки, а также соединением макромолекул в пространстве. Так, сетчатые полимеры, имеющие плоскостное двухмерное строение, называются *паркетными* или *пластинчатыми*, сетчатые трехмерные полимеры – *пространственными*.

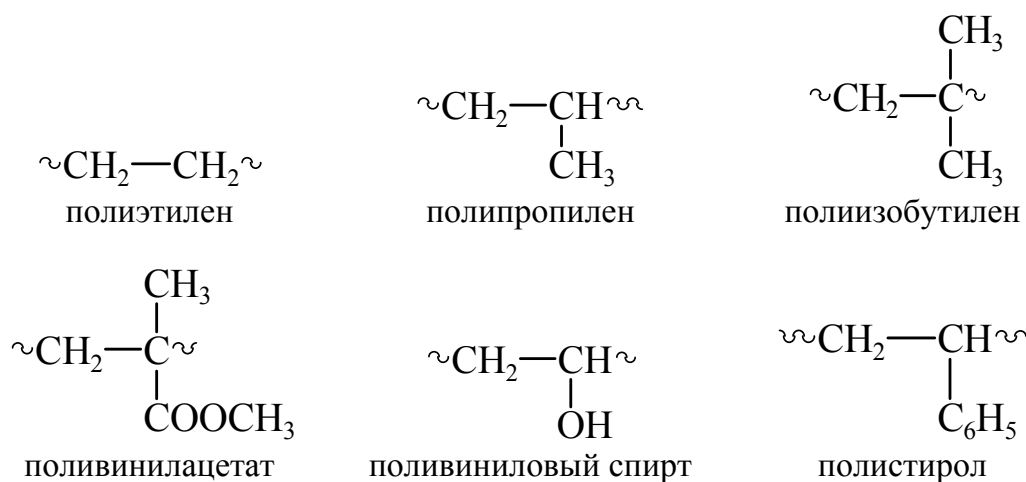
В соответствии с данными структурами полимеры можно разделить на три следующих типа:

- *термопласты*. Представляют собой линейные или разветвленные, размягчающиеся при нагревании полимеры, растворимые в подходящих растворителях;
- *эластомеры*. Слабосшитые, эластичные (или пластичные), нерастворимые в растворителях, но легко набухающие полимеры;
- *термореактопласты*. Сильносшитые, почти не размягчающиеся при нагревании, нерастворимые, но слабонабухающие в растворителях полимеры.

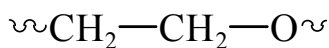
Если молекулярные цепи макромолекул состоят из большого числа повторяющихся группировок – звеньев, имеющих одинаковое строение, то такие высокомолекулярные соединения называют *полимерами*; если содержат несколько типов повторяющихся группировок – *сополимерами* –А–Б–А–Б–.

В зависимости от химического состава основной цепи высокомолекулярные соединения делятся на *гетероцепные*, в основной цепи макромолекул которых содержатся атомы различных элементов (углерода, азота, кремния, фосфора), и *гомоцепные*, макромолекулярные цепи которых построены из одинаковых атомов, основное место среди них занимают карбоцепные полимеры (главные цепи макромолекул состоят только из атомов углерода). Если макромолекулы полимера наряду с атомами углерода содержат атомы неорганических элементов, то они называются *элементоорганическими*.

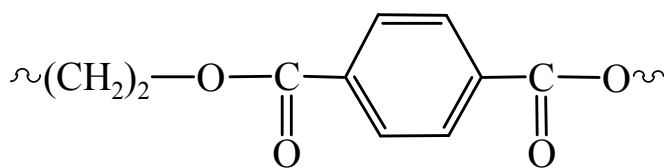
Химическое строение некоторых представителей полимеров выглядит так:



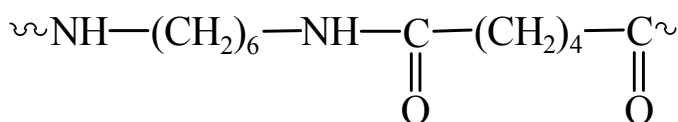
К полимерам гетероцепного класса относятся многочислен-  
ные простые и сложные полиэфиры, полиамиды, полиуретаны,  
природные белки и т. д., а также большая группа элементооргани-  
ческих полимеров:



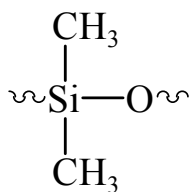
полиэтиленоксид  
(простой эфир)



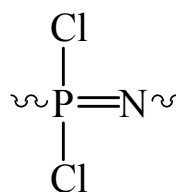
полиэтилентерефталат (сложный полиэфир)



полиамид

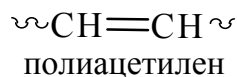


полидиметилсилоксан  
(элементоорганический полимер)



полифосфонитрилхлорид  
(неорганический полимер)

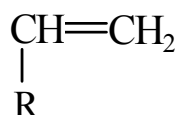
Еще один класс полимеров – это высокомолекулярные соеди-  
нения с сопряженной системой связей: различные полиацетилены,  
полинитрилы, полифенилены, полиоксадиазолы и многие другие  
соединения. Например:



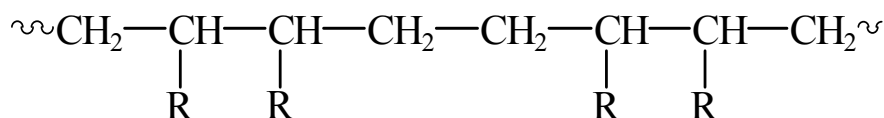
К этому же классу относится группа *хелатных* полимеров, в со-  
став которых входят разные элементы, способные к образованию  
координационных связей (они обычно обозначаются стрелками).  
Элементарное звено таких полимеров часто имеет сложное строе-  
ние. Свойства хелатных полимеров изучены еще недостаточно,  
однако, несомненно, они очень интересны со многих точек зрения.



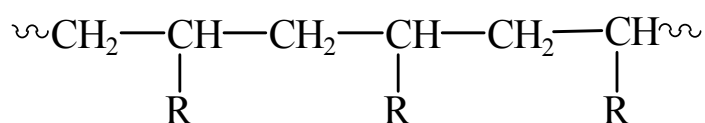
Следует отметить, что наличие множества звеньев в макромолекуле обуславливает разнообразие химического строения полимеров. Например, каждое звено в процессе элементарного акта роста цепи может присоединяться к соседнему звену по-разному – «голова к голове», «хвост к хвосту» или «голова к хвосту». Различные варианты присоединения звена к растущей макромолекуле возможны для несимметричных мономеров типа



У таких мономеров возможны варианты «голова к голове», «хвост к хвосту»



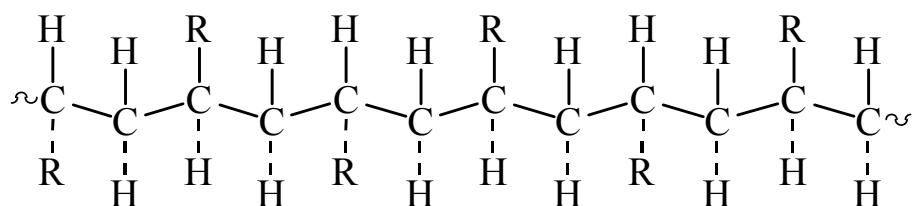
и «голова к хвосту»:



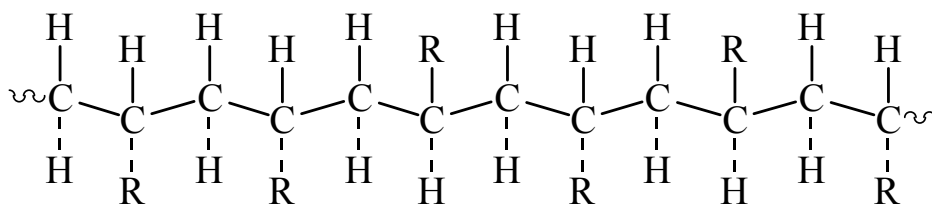
Возможно и чередование типов присоединения. Таким образом, полимер содержит не макромолекулы строго одинакового химического строения, а смесь изомерных макромолекул, что и отличает его от чистых низкомолекулярных веществ, построенных из одинаковых молекул.

В ряду замещенных предельных углеводородов с возрастанием числа углеродных атомов количество возможных изомеров быстро увеличивается. А при достижении числом звеньев десятков или сотен тысяч количество возможных изомеров будет выражаться астрономическими числами.

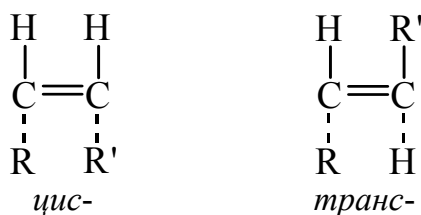
Полимеры, построенные из звеньев с регулярно чередующимся направлением заместителей, получили название *стереорегулярных*:



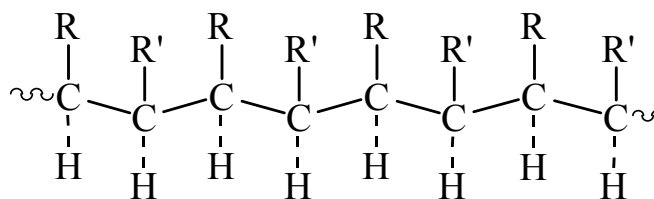
При расположении заместителей по одну сторону плоскости главных связей стереорегулярные полимеры называются изотактическими, по обе стороны – синдиотактическими. Если же заместители располагаются беспорядочно по обе стороны плоскости главных связей, их называют нерегулярными или атактическими:



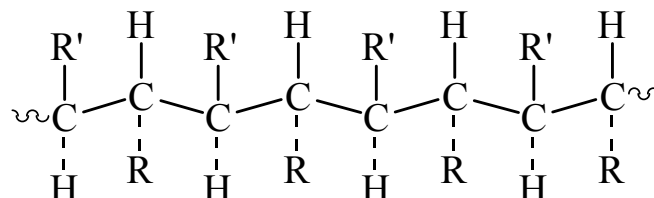
Еще сложнее строение полимеров, полученных из дизамещенных мономеров, поскольку уже в самом мономере заместители могут располагаться по одну сторону первичных связей (*цис*-изомер) или по обе стороны (*транс*-изомер):



Синтез макромолекул из *цис*-изомеров приводит к получению *эритродиизотактических* полимеров:



а из *транс*-изомеров – *треодиизотактических* полимеров:



Все изменения в химическом строении полимера влекут за собой изменение свойств материалов на их основе. Так, материалы на основе стереорегулярных полимеров по свойствам сильно отличаются от материалов, созданных из нерегулярных полимеров.

Они легко кристаллизуются, обеспечивая регулирование их физической структуры и свойств, а также расширяются температурные границы работоспособности.

Таким образом, согласно современным представлениям о структуре и свойствах полимеров, структура полимера начинается уже с формы макромолекулы и ее расположения в пространстве. Макромолекула всегда является первичным элементом любой структуры (так же, как элементарное звено – первичный элемент химического строения цепи).

### **1.2. Степень полимеризации и молекулярная масса полимеров. Понятие о молекулярно-массовом распределении**

Как следует из рассмотренного выше, отличительной чертой высокомолекулярных соединений является большая длина молекулярных цепей, которая несопоставима с поперечным размером молекул, близким к таковому для обычных низкомолекулярных соединений. Состав и строение макромолекул зависят не только от химического состава и строения молекул мономера, но и от способа, с помощью которого осуществлено соединение малых молекул в большие. При этом как в цепных, так и в ступенчатых процессах синтеза полимеров невозможно представить себе случай, когда все образующиеся макромолекулы имели бы одинаковую степень полимеризации, т. е. одинаковую молекулярную массу. В любом образце полимера присутствуют вместе макромолекулы разных размеров, т. е. любой полимер неоднороден по молекулярной массе. Следовательно, необходимо говорить о средней молекулярной массе полимера, которая включает молекулярную массу всех макромолекул, усредненную либо по их числу, либо по массе отдельных фракций, имеющих более или менее близкую молекулярную массу. Эта полимолекулярность является одним из основных понятий в химии и физике полимеров. Существенные прочностные свойства полимеров проявляются также при довольно больших значениях молекулярной массы (5–10 тыс. ед.) и далее возрастают с ее увеличением. Регулирование молекулярной массы полимера в процессе синтеза является, таким образом, важным фактором влияния на его механические свойства.

Полимолекулярность (полидисперсность) полимеров заложена уже в самом характере процессов синтеза, в их статистичности. Любой образец полимера может быть представлен набором отдельных фракций, состоящих из макромолекул приблизительно одинакового размера. Очевидно, что число таких фракций может быть бесконечно большим и никогда нельзя получить фракцию с абсолютно одинаковыми по размеру макромолекулами. Поэтому, помимо средней молекулярной массы, полимер может быть охарактеризован еще типом распределения по молекулярным массам (молекулярно-массовое распределение – ММР) этих фракций. ММР полимера оказывает существенное влияние на его физико-механические свойства (рис. 2).

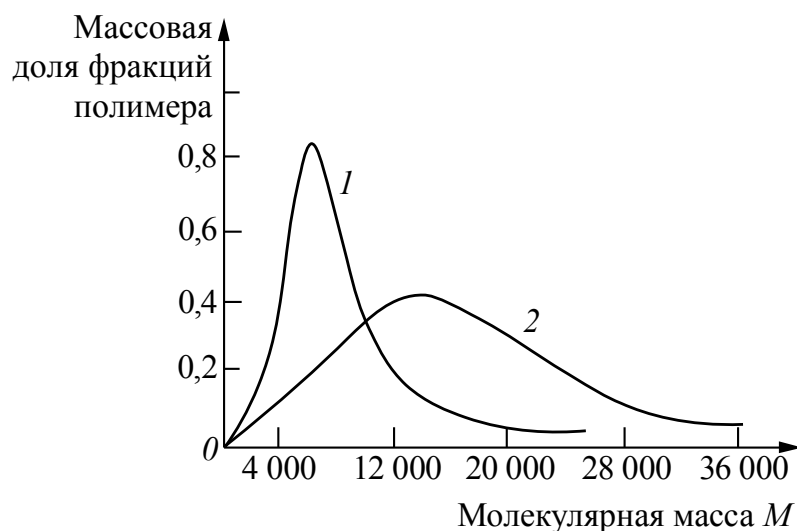


Рис. 2. Типичные дифференциальные кривые ММР полимеров: 1 – узкое ММР (в полимере преобладает фракция определенной молекулярной массы); 2 – широкое ММР (полимер состоит из большого числа фракций с различными значениями молекулярных масс)

Кривая 1 на рис. 2 соответствует так называемому узкому ММР, при котором основная масса полимера содержит фракции с молекулярной массой около 8 000, а доля фракций с меньшими или большими значениями молекулярных масс значительно ниже. Кривая 2 соответствует широкому ММР, при котором количество фракций с близкими значениями молекулярных масс велико, а преобладающая фракция (молекулярная масса около 15 000) лишь незначительно выделяется по своему содержанию сравнительно с другими фракциями (например, молекулярной массы 12 000 или 20 000).

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

- Средняя *степень полимеризации* ( $\bar{P}$ ) выражает среднее число мономерных звеньев (основных звеньев) в молекуле полимера.
- Средняя *молекулярная масса* ( $\bar{M}$ ) выражает среднюю молекулярную массу полимерной молекулы.

Эти две величины связаны между собой молекулярной массой мономерного звена в случае гомополимеров или средней молекулярной массой мономерного звена  $M_{зв}$  в случае сополимеров:

$$\bar{M} = \bar{P}M_{зв}.$$

Чаще пользуются средней молекулярной массой, чем средней степенью полимеризации. Существует несколько определений средних значений молекулярной массы полимера.

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

К *среднечисловым* относят методы, основанные на определении числа молекул в разбавленных растворах полимеров: понижение температуры замерзания раствора (криоскопия), повышение температуры кипения раствора (эбулиоскопия), определение

количества концевых групп в макромолекулах, измерение осмотического давления раствора. Получаемое при этих измерениях значение *среднечисловой молекулярной массы*  $M_n$  представляет собой суммарную массу всех молекул в образце полимера, отнесенную к одной среднестатистической молекуле:

$$\overline{M}_n = \sum N_x M_x / \sum N_x, \quad (1)$$

где  $x$  изменяется от 1 до  $\infty$ , а  $N_x$  – число молекул с молекулярной массой  $M_x$ .

К *среднемассовым* относят такие методы определения молекулярной массы, которые основаны на установлении массы отдельных макромолекул: измерение скорости седиментации, скорости диффузии, светорассеяния в растворах полимеров. Значение *среднемассовой молекулярной массы* –  $M_w$  представляет собой произведение массы всех фракций полимера и молекулярной массы фракции, отнесенной к массе одной фракции:

$$\overline{M}_w = \sum \omega_x M_x / \sum \omega_x = \sum N_x M_x^2 / \sum N_x M_x, \quad (2)$$

где  $\omega_x$  – масса фракции с молекулярной массой  $M_x$ , т. е.  $\omega_x = N_x M_x$ ,  $N_x$  – число молекул с молекулярной массой  $M_x$ .

Близка к среднемассовому значению *средневязкостная молекулярная масса* полимера, которая определяется вискозиметрическим методом. Вискозиметрия основана на зависимости между молекулярной массой полимера и вязкостью его раствора в соответствующем растворителе.

Гель-проникающая хроматография (ГПХ) получила распространение в качестве стандартного метода. Образец раствора полимера пропускают через колонки, заполненные гелевыми набухающими микропористыми частицами. Чем больше молекулы, тем менее часто или менее глубоко они проникают в поры и, следовательно, более быстро выходят из колонки. Существуют методы, позволяющие по данным ГПХ рассчитать значения среднечисловой, среднемассовой молекулярной массы или ММР.

В случае если полимер состоит из одной фракции с очень близкими друг к другу размерами молекул ( $M_n \approx M_w$ ), он называется *монодисперсным*. Во всех остальных случаях  $M_w > M_n$  и отношение  $M_w / M_n > 1$  является мерой полидисперсности полимера.

Обычно на кривой ММР полимера значение  $M_n$  приходится на фракцию, доля которой в составе полимера наибольшая, т. е. на максимум кривой ММР, а  $M_w$  сдвинут вправо по оси абсцисс (рис. 3).

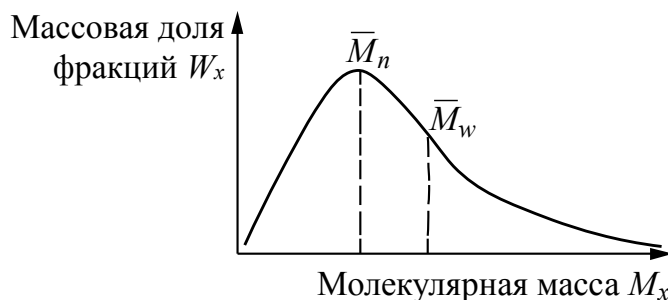


Рис. 3. Положения значений молекулярных масс полимера, определенных различными методами, на кривой распределения по молекулярным массам фракций

Установление ММР проводят с помощью фракционирования, т. е. разделяя образец полимера на отдельные части, которые содержат близкие по длине макромолекулы. Фракционирование осуществляют на основе различной способности макромолекул разных размеров к растворению или осаждению из раствора при ультрацентрифугировании и другими методами.

### 1.3. Агрегатные и фазовые состояния полимеров

В отличие от низкомолекулярных соединений полимеры существуют только в двух конденсированных агрегатных состояниях: *жидком* и *твердом*.

Однако фундаментальное свойство высокомолекулярных соединений – гибкость макромолекул – позволяет реализовать различные способы взаимной упаковки полимерных цепей, что обуславливает разнообразие фазовых состояний полимера.

Для полимеров характерны два фазовых состояния – *кристаллическое* и *аморфное*. В газообразное состояние полимер перевести невозможно, так как при нагревании гораздо легче разрушить макромолекулы, чем полностью преодолеть силы взаимодействия между ними.

Аморфное (жидкое) состояние полимера характеризуется отсутствием упорядоченности в расположении макромолекул.

Под кристалличностью полимеров понимают упорядоченное расположение *некоторых отдельных участков цепных макромолекул*.

Кристаллическое состояние возможно лишь для стереорегулярных полимеров. При этом оно значительно отличается от упорядоченного кристаллического состояния низкомолекулярных веществ. Для кристаллических полимеров характерна лишь частичная упорядоченность макромолекул, так как процессу кристаллизации препятствует длинноцепное строение макромолекул.

Кристаллические полимеры отличаются от аморфных тем, что одна и та же макромолекула может проходить через кристаллические и аморфные участки. В кристаллическом полимере всегда имеются аморфные области и можно говорить лишь о степени его кристалличности.

Степень кристалличности может меняться у одного и того же полимера в зависимости от внешних условий. Например, при растяжении полимерного образца происходит взаимная ориентация макромолекул, способствующая их упорядоченному параллельному расположению, и кристалличность полимера возрастает. Это свойство полимеров используется при вытяжке пленок и волокон для придания им повышенной прочности.

Фибриллярная структура кристаллических областей характерна для *жесткоцепных*, а складчатая – для *гибкоцепных* полимеров (рис. 4).

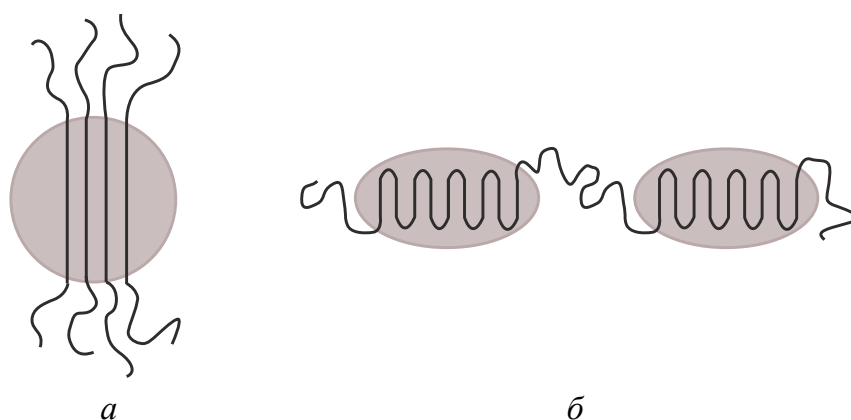


Рис. 4. Кристаллические области полимера:  
а – фибриллярная структура; б – складчатая структура

Физические характеристики полимерных материалов, свойства растворов и расплавов полимеров определяются молекулярной



массой, полидисперсностью, химическим и пространственным (стерическим) строением полимерной цепи, ее гибкостью, а также способами взаимодействия с соседними макромолекулами.

Различают ряд структурных уровней высокомолекулярных соединений:

- *первичный*, обусловленный химическим строением, стерическими особенностями и последовательностью чередования звеньев в макромолекуле;
- *вторичный*, который определяется конформацией полимерной цепи;
- *третичный*, характеризующийся различными вариантами ассоциаций макромолекул в агрегаты;
- *четвертичный*, который характеризуется возникновением фибриллярных, сферолитных, ламелярных и других морфологических образований в полимерном субстрате.

Первичный и вторичный уровни определяют гибкость макромолекул, третичный и четвертичный – особенности надмолекулярной организации (морфологию).

Как известно, каждая частица вещества в отсутствие внешних силовых полей находится под воздействием двух конкурирующих энергетических факторов: теплового движения и межмолекулярного взаимодействия. При нагревании вещества тепловое движение молекул и их ассоциатов интенсифицируется, в результате возрастают среднестатистические расстояния между частицами, что приводит к уменьшению межмолекулярного взаимодействия и повышению подвижности макромолекул, поскольку все виды межмолекулярного взаимодействия (диполь-дипольное, индукционное, дисперсионное, водородная связь и т. п.) ослабевают обратно пропорционально шестой степени расстояния между взаимодействующими частицами.

Физические состояния полимеров определяются как кинетической энергией частиц (агрегатным состоянием), так и их взаимным расположением в пространстве (фазовыми состояниями).

Для **аморфных полимеров** возможны три физических (деформационных) состояния – *стеклообразное, высокоэластическое и вязкотекучее* (рис. 5). Из одного физического состояния в другое полимер переходит при изменении температуры. Изменение температуры влияет на запас тепловой энергии макромолекул и вызывает изменения в механических свойствах полимеров.

Граница между стеклообразным и высокоэластическим состояниями называется *температурой стеклования*  $T_c$ , а между высокоэластическим и вязкотекучем состояниями – *температурой текучести*  $T_t$ .

**Сетчатые полимеры** ни при каких условиях не могут перейти в вязкотекучее состояние, поскольку химические сшивки препятствуют течению. Поэтому для них отсутствует температура текучести. При нагреве свыше  $T_c$  сшитые полимеры, находящиеся в высокоэластическом состоянии, разрушаются.

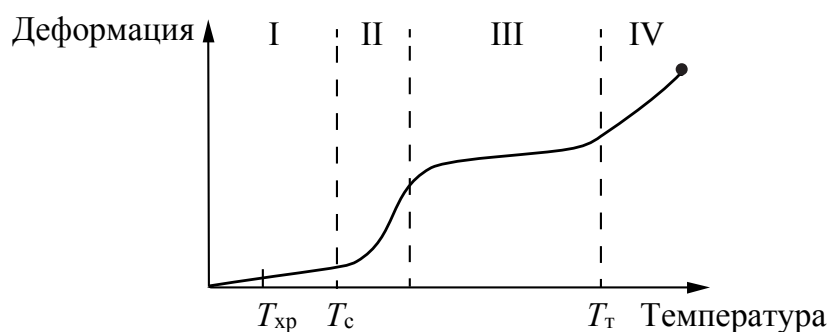


Рис. 5. Термомеханическая кривая аморфного полимера:  
 I – область стеклообразного состояния; II – переходная область;  
 III – область высокоэластического состояния;  
 IV – область вязкотекучего состояния;  
 $T_{хр}$  – температура хрупкости;  $T_c$  – температура стеклования;  
 $T_t$  – температура текучести; • – точка начала термодеструкции

**Стеклообразное состояние** аморфного полимера сравнивают обычно с состоянием переохлажденной жидкости, высокая вязкость которой исключает ее свободное течение и обеспечивает устойчивость формы, что свойственно твердому телу. Стеклообразное состояние у полимеров наблюдается тогда, когда их макромолекулы лишены подвижности. Этого можно достичь понижением температуры.

Стеклообразный полимер – это твердый хрупкий материал (хрупкость – свойство материала разрушаться без образования заметных остаточных деформаций, противоположное свойству пластичности).

Для того, чтобы вызвать даже небольшую деформацию застеклованного полимера, нужно приложить к нему большую механическую нагрузку. При действии на полимер напряжения (нагрузки) он разрушается как хрупкое тело при очень малой деформации.

Для стеклообразных полимеров характерны относительно небольшие упругие (обратимые) деформации (1–10%). Причем полимеры, находящиеся в стеклообразном состоянии, отличаются повышенной прочностью в сравнении с низкомолекулярными стеклообразными телами, которые разрушаются при деформировании уже на 0,1–1,0%.

**Высокоэластическое состояние** проявляется только в том случае, когда макромолекулы имеют значительную длину (большую молекулярную массу). Оно особенно свойственно гибкоцепным полимерам и может проявляться для них уже при комнатной температуре. В случае значительного межмолекулярного взаимодействия высокоэластическое состояние наблюдается при повышенных температурах. В таком состоянии деформация носит обратимый характер. Высокоэластические полимеры способны обратимо деформироваться на сотни процентов. Высокоэластическое состояние наблюдается в области температур  $T_c$ – $T_g$ .

В высокоэластическом состоянии в условиях эксплуатации находятся все каучуки. Это состояние характерно лишь для полимеров.

В **вязкотекучем состоянии** полимер ведет себя как очень вязкая жидкость, которая под действием силы проявляет необратимую деформацию (деформацию течения). При течении происходит перемещение целых макромолекул относительно друг друга. Деформация в вязкотекучем состоянии может развиваться бесконечно, и она носит необратимый характер.

Такое состояние реализуется обычно при повышенных температурах и используется для переработки полимеров в изделия.

## 1.4. Надмолекулярные структуры пленкообразующих веществ

**Конфигурация** – это порядок расположения химических связей, соединяющих атомы или атомные группы в макромолекуле. Конфигурация формируется в процессе синтеза полимера и не может быть нарушена иным образом, как разрушением химических связей.

Выделяют следующие виды конфигурационной изомерии:

- локальная изомерия (изомерия положения);
- *цис-транс* изомерия;
- стереоизомерия (изотактические, синдиотактические, атактические макромолекулы).

*Конформация* – это форма, которую приобретает макромолекула данной конфигурации под действием теплового движения или физических полей без разрушения химических связей.

Существуют следующие виды конформации:

- *транс-зигзаг* представляет собой вытянутую цепь («стержень»);
- «клубок» – хаотично свернутая цепь с содержанием полимера в рыхлом клубке около 5% (остальное составляют растворитель или фрагменты других макромолекул);

- «глобула» – плотно заполненная атомами макромолекулы частица с содержанием полимера значительно большим, чем в «клубке».

Полимерные образования в термодинамически «хорошем» растворителе (в котором взаимодействие между молекулами растворителя и макромолекулами больше, чем между молекулами растворителя) находятся в виде набухших клубков, а термодинамически «плохом» – в виде глобул.



Рис. 6. Статистический клубок макромолекулы линейного полимера

Молекулы несшитых полимеров как в растворе, так и в нерастворенном состоянии, обычно имеют форму вытянутых в большей или меньшей степени клубков (рис. 6). Это обусловлено тем, что, во-первых, многие атомы полимерной цепи, связанные друг с другом одинарными связями, могут поворачиваться относительно друг друга практически в любом направлении, а, во-вторых, наличием углов связей, т. е. связи не расположены относительно друг друга линейно.

В предельном случае практически возможна вытянутая зигзагообразная цепь, однако вероятность того, что все связи будут ориентированы подобным образом, практически равна нулю.

Если присутствует одновременно много таких полимерных клубков, они могут разместиться либо рядом друг с другом, оставаясь в основном разделенными (ячеистая структура, рис. 7, а), либо взаимно проникнуть друг в друга, образуя подобие молекулярного войлока (сетчатая структура, рис. 7, б). Для покрытий последняя структура более предпочтительна, так как она обеспечивает более высокие показатели механических свойств.

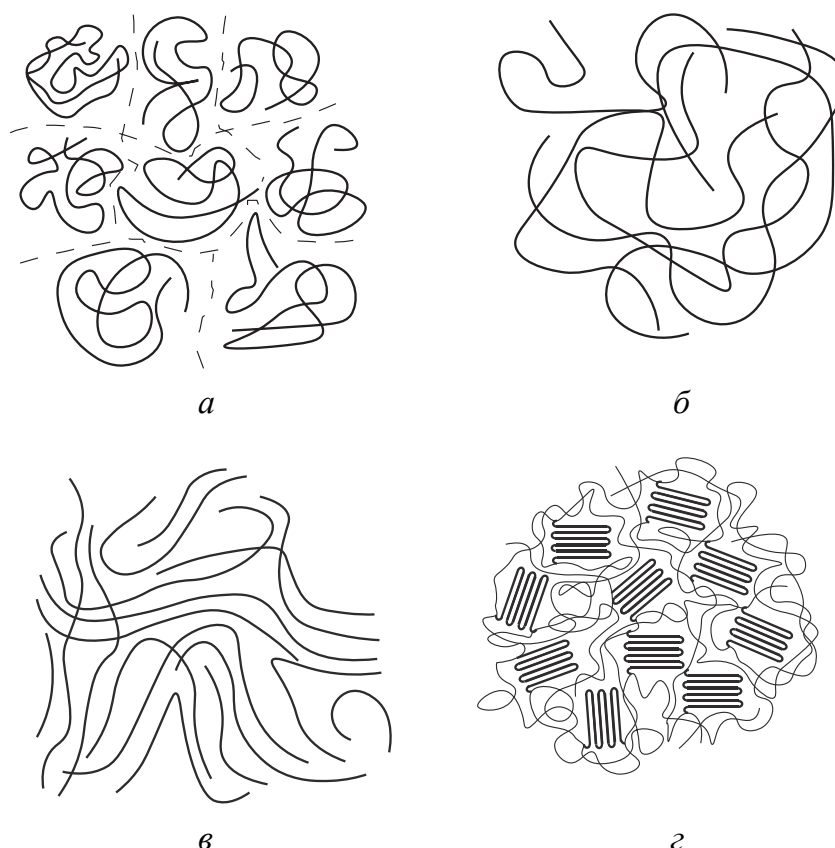


Рис. 7. Агрегатные структуры полимеров:

*а* – ячеистая структура; *б* – сетчатая структура; *в* – структура спагетти;  
*г* – частично кристаллическая структура  
(складчатые кристаллы показаны схематически)

В дополнение к этим статистическим условиям необходимо учитывать наличие внутри- и межмолекулярных сил притяжения (ван-дер-ваальсовы силы и водородные связи) между полимерными сегментами. Обычно различают следующие основные виды межмолекулярных взаимодействий.

*Дисперсионные силы.* Слабые, существуют между всеми атомами и молекулами. Причиной их появления являются временные асимметрии в распределении заряда внутри атомов и молекул.

*Полярные силы.* Средние по величине, существуют между полярными связями (постоянные диполи) или ионами и поляризуемыми связями (наведенные диполи).

*Водородные связи.* Сильные, образуются главным образом между ОН- или NH-связями и свободными электронными парами атомов О или N. Однако прочность обычных химических валентных связей в десятки раз больше, чем водородных связей.

Известно следующее общее правило: чем сильнее межмолекулярные силы притяжения, тем сильнее взаимное связывание (сцепление) между разными макромолекулами за счет укладки молекулярных сегментов. Одним из механических следствий межмолекулярных взаимодействий является возрастание предела прочности полимера при растяжении.

Если молекулы или сегменты, кроме их взаимного притяжения, еще и упаковываются в регулярную структуру, тогда могут возникнуть пачки или сконцентрированные молекулярные сегменты; такая упаковка молекул будет иметь вид типа скопления спагетти (рис. 7, в). Иногда эти пачки положительно влияют на свойства покрытий, например в полиуретановых покрытиях, в которых регулярно расположены уретановые группы обуславливают их высокую износостойкость. Примером отрицательного влияния может служить плохая растворимость сложных полиэфиров, содержащих большую долю симметричных основных звеньев (например, терефталевой кислоты).

В предельном случае молекулярной организации многие молекулярные сегменты разных молекул образуют кристаллиты (маленькие кристаллы размером примерно 10 нм). В свою очередь из этих кристаллитов получают более сложные надмолекулярные структуры. На рис. 7, г схематично показана структура частично кристаллического полимера со «складчатыми кристаллитами» – регулярными пачками (скоплениями) из сложенных сегментов цепей. Для возникновения частичной кристалличности требуется очень регулярная структура макромолекул полимера (например, тактичность). Кристалличность полимеров имеет важное значение для пластмасс и играет определенную роль в технологии клеев. Однако в случае пленкообразователей частичная кристалличность нежелательна по следующим причинам:

- частично кристаллические полимеры плохо растворяются в растворителях;
- частичная кристалличность приводит к появлению помутнений пленок (показатели преломления кристаллов и аморфных областей полимера различны);
- растекание ЛКМ, приготовленных из частично кристаллических полимеров, ухудшается.

В растворах полимерные молекулы также находятся либо в изолированном состоянии, либо в состоянии различных взаимопроникающих

клубков. Но в этом случае молекулярные цепи окружены связывающимися с ними молекулами растворителя, т. е. они сольватированы.

Сольватация макромолекул в растворах существенно изменяет их способность к конформационным переходам, т. е. влияет на их равновесную гибкость. По величине термодинамического сродства к полимеру все растворители делятся на *«хорошие»* и *«плохие»*. Первые образуют мощные сольватные оболочки вокруг макромолекул, уменьшая их равновесную гибкость. Размеры макромолекулярных клубков увеличиваются, что изменяет гидродинамические свойства раствора, а количество кинетически независимых сегментов снижается. В термодинамически «плохом» растворителе внутренние взаимодействия звеньев макромолекул преобладают над сольватационными и макромолекулы стремятся свернуться в сравнительно плотный клубок.

В зависимости от формы макромолекул высокомолекулярные соединения делятся на фибриллярные и глобулярные. У *фибриллярных полимеров* молекулы по форме представляют собой линейные или слабо разветвленные цепи. Фибриллярные высокомолекулярные соединения легко образуют надмолекулярные структуры в виде асимметричных пачек молекул – фибрилл. Цепи молекул внутри каждой фибриллы ориентированы в одном и том же направлении (целлюлозные волокна, полиамиды и др.).

*Глобулярными* называют высокомолекулярные соединения, макромолекулы которых имеют форму более или менее шарообразных клубков, глобул, последней может быть сильно разветвленная макромолекула. Разрушение такой глобулы невозможно без химической деструкции макромолекулы. Возможно также образование глобул у фибриллярных высокомолекулярных соединений, связанное с изменением формы их молекул.

Отдельная глобула может быть образована гибкой линейной макромолекулой, свернувшейся в клубок под влиянием сил внутримолекулярного взаимодействия.

Полимерные цепи (вне зависимости от регулярности их строения) под влиянием теплового движения и межмолекулярного взаимодействия ассоциируются во флуктуационные, более или менее упорядоченные пачки. Пачки под влиянием теплового движения то воссоздаются, то распадаются. Однако вследствие больших

размеров макромолекул время жизни пачек может быть весьма продолжительным. Если время жизни роя молекул низкомолекулярной жидкости составляет  $10^{-8}$  с и менее, то в случае твердого полимера оно возрастает до многих лет. Чем менее гибки макромолекулы, тем больше время жизни пачек.

Контакт между пачками может осуществляться как в результате межмолекулярного взаимодействия цепей, расположенных во внешних слоях пачки, так и за счет так называемых проходных цепей. В последнем случае одна часть макромолекул находится в одной пачке, а другая – в другой (рис. 8).

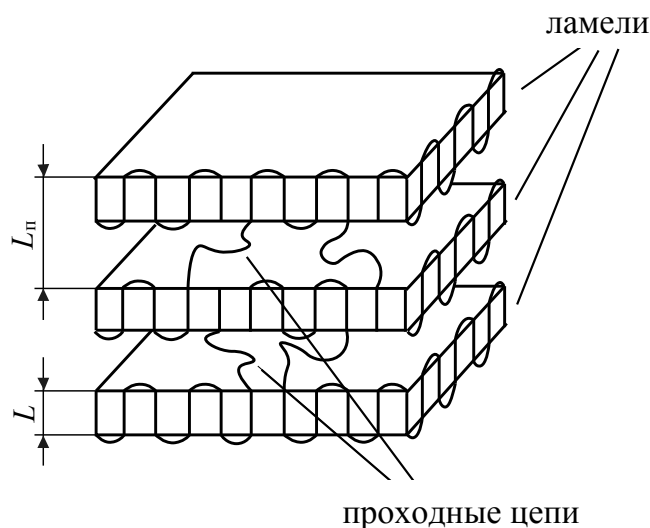


Рис. 8. Схематическое изображение проходных цепей

Пачки макромолекул, в свою очередь, агрегируются в более крупные надмолекулярные образования – микрофибриллы.

Если полимер построен из регулярных полимерных цепей, т. е. способен к кристаллизации, то плотность упаковки макромолекул в различных частях пачек неодинакова: в аморфных областях меньше, в кристаллических – больше. В свою очередь пачки макромолекул ассоциируются в микрофибриллы так, что между ними появляются области с малой плотностью упаковки или даже пустоты. Дальнейшее усложнение надмолекулярной организации полимеров идет по пути образования либо сферолитных, либо фибриллярных структур (рис. 9). Сферолитные структуры возникают, как правило, в изотропных средах. Приложение силового поля способствует образованию преимущественно фибриллярных структур.



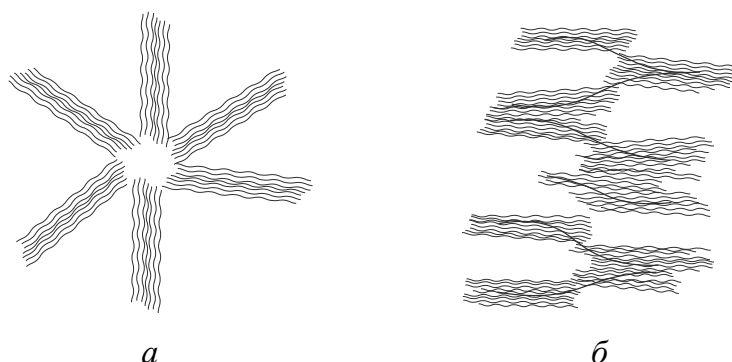
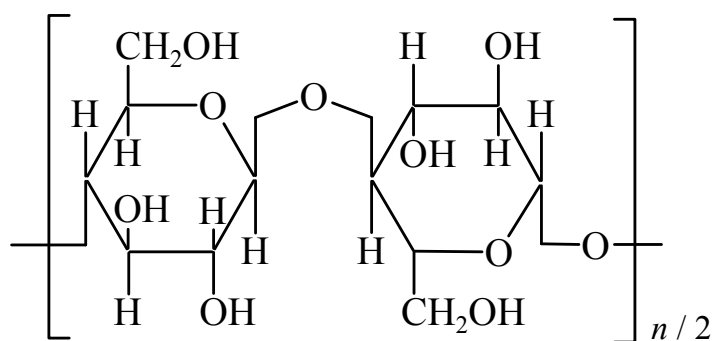


Рис. 9. Схематическое изображение надмолекулярных структур:  
а – сферолитная; б – фибриллярная

Рассмотрим, например, структуру волокна на основе природной целлюлозы. Рентгенографическими и ИК-спектроскопическими исследованиями установлено, что элементарное звено целлюлозы – ангидро- $\beta$ -D-глюкоза – имеет конфигурацию «кресла», а полимерная цепь построена из регулярно соединенных между собой, правильно расположенных в пространстве ангидроглюкозных звеньев:



целлюлоза

*Природная целлюлоза* – стереорегулярный синдиотактический полимер. Схематически макромолекулы целлюлозы представляют собой слегка свернутую спираль – «ленту» – сечением  $0,39 \times 0,83$  нм. Агрегация молекул целлюлозы обусловлена большим числом полярных гидроксильных групп и регулярным строением полимерных цепей.

Ленты укладываются более или менее параллельно в одной плоскости по 10–15 шт., образуя пачки молекул из 8–10 слоев (рис. 10). Вследствие относительной жесткости макромолекул и прочности межмолекулярных связей такие пачки существуют практически бесконечно долго. В результате образуется пачка, сечение которой составляет примерно  $5 \times 8$  нм.

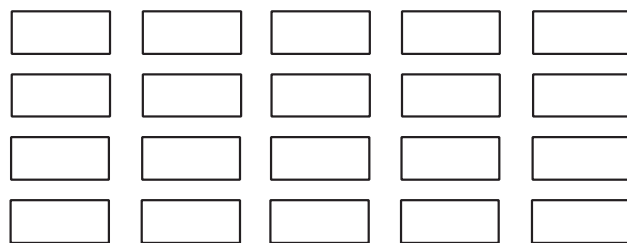


Рис. 10. Схематическое изображение кристаллической области пачки макромолекул целлюлозы

Молекулярные цепи оказываются правильно упакованными в среднем на участке длиной 15–17 нм, а затем следует участок «разрыхления» длиной 2,5–3,0 нм. Внутри аморфных областей имеются пустоты, поры размером 0,5–1,0 нм. Архитектоника целлюлозного волокна следующая: 10–12 пачек агрегируются в первичную элементарную фибриллу, 10–12 элементарных фибрилл – во вторичную фибриллу, 10–12 вторичных фибрилл – в микрофибриллу, 10–15 микрофибрилл – в фибриллы. Среднестатистические размеры элементарной фибриллы – 20×20 нм. Между пачками остаются поры, пустоты размером до 1–2 нм. Вторичные фибриллы имеют среднее сечение 80–120 нм. Размеры пор 5–6 нм. Сечение микрофибрилл – около 0,3 мкм, а размеры пор – до 10 нм.

Таким образом, все пленкообразующие полимеры могут находиться в **аморфном состоянии**, которое описывается исходя из допущения о преобладающей роли вторичного и третичного уровней структурной организации вещества.

**Кристаллическое состояние** вещества наступает при реализации как ближнего, так и дальнего порядка во взаимном расположении частиц. Звенья, сегменты макромолекул могут взаимодействовать как внутри-, так и межмолекулярно. Если интенсивность внутримолекулярного взаимодействия выше, чем межмолекулярного, то макромолекулы могут свернуться в более или менее плотную глобулу. При преобладании межмолекулярного взаимодействия макромолекулы стремятся ассоциироваться в пучки, пачки полимерных цепей. Определенный порядок во взаимном расположении соседних частиц, молекул реализуется на расстояниях, соизмеримых с размерами этих частиц. Ближний порядок возникает в результате флуктуаций молекул вещества. В случае глобулизирующихся полимеров ближний порядок обуславливается особенностями статистического распределения звеньев макромолекул.

Способность к кристаллизации обусловливается регулярностью строения полимерных цепей. В макромолекуле элементарные звенья и заместители могут располагаться в определенной последовательности и быть некоторым образом ориентированы в пространстве (изотактические, синдиотактические и др.).

Если же присоединение носит статистический характер («голова к хвосту», «голова к голове», «хвост к хвосту»), а заместители не имеют преимущественной ориентации в пространстве, то такие полимеры имеют нерегулярное строение и относятся к группе атактических. Они могут находиться только в аморфном состоянии. Если при ассоциации регулярно построенных макромолекул в пачки создаются условия для правильной укладки не только полимерных цепей, но и боковых заместителей, то возникает трехмерный порядок во взаимном расположении частиц.

Таким образом, необходимое и достаточное условие для кристаллизации полимера – правильная взаимная укладка как цепей макромолекул, так и боковых заместителей.

Доля кристаллической фазы в полимерном субстрате называется *степенью кристалличности* ( $\alpha_{кр.}$ ). Значения степени кристалличности могут изменяться от 0 (в аморфных изотропных полимерах) до 1.

Для регулярных полимеров кристаллическое состояние является термодинамически равновесным, поэтому повышение подвижности макромолекул (например, нагреванием) ускоряет кристаллизацию.

## Глава 2

---

# РЕАКЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ПОЛИМЕРОВ

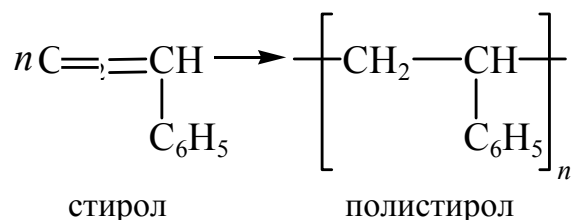
---

Получение полимеров осуществляется в результате реакций полимеризации или поликонденсации.

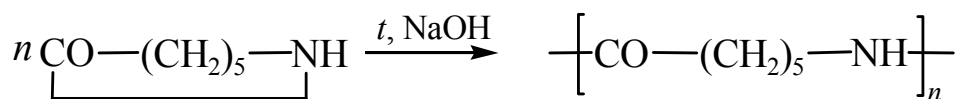
*Полимеризация* – это процесс соединения друг с другом большого количества молекул мономера за счет кратных связей или раскрытия циклов. При этом не происходит образование и выделение побочных продуктов: и полимер, и мономер имеют одинаковый элементный состав.

*Поликонденсация* – это процесс соединения друг с другом молекул одного или нескольких мономеров, содержащих способные к взаимодействию функциональные группы. Каждый акт взаимодействия сопровождается отщеплением низкомолекулярных побочных продуктов (вода, аммиак, хлористый водород и др.), и поэтому элементный состав звена полимера отличается от элементного состава мономеров. Исторически раньше в промышленности был освоен процесс поликонденсации, а процесс полимеризации начал внедряться особенно успешно после освоения эффективных каталитических систем (полимеризация в эмульсии, катализаторы Циглера – Натта).

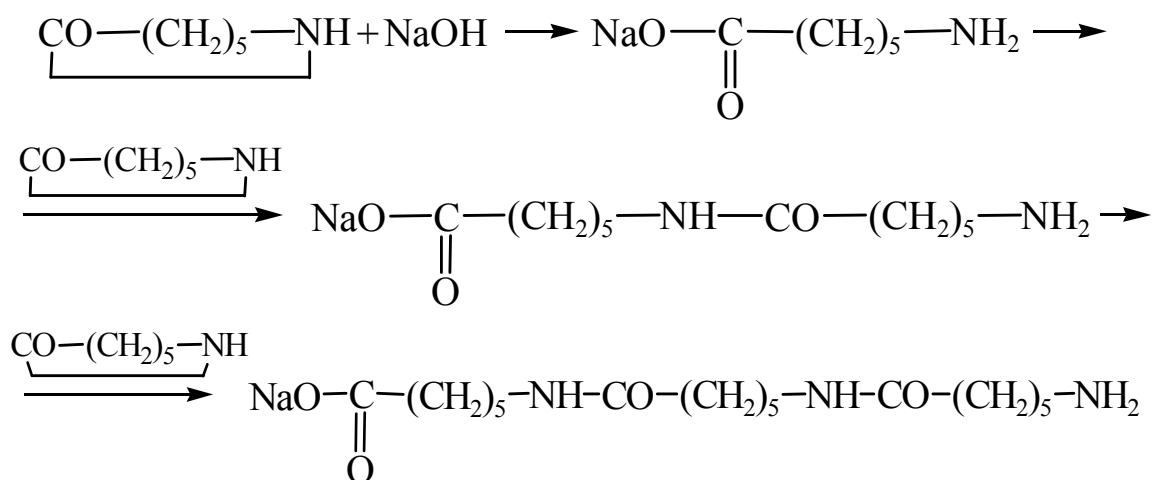
Полимеризация мономеров, содержащих кратные связи, как правило, протекает по законам цепных реакций:



Макромолекула образуется очень быстро. Полимеризация мономеров циклического строения осуществляется за счет раскрытия цикла и в ряде случаев протекает не по цепному механизму, а ступенчато, и молекулярная масса полимера в этом случае нарастает постепенно. Например, образование поли-ε-капролактама (капрона):

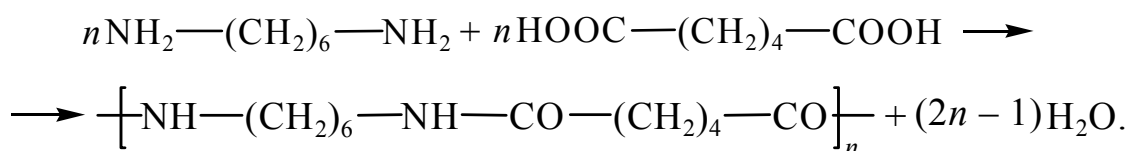


или по стадиям:



и т. д.

Полимеры близкого строения образуются и при поликонденсации, но с выделением низкомолекулярного побочного продукта при реакции функциональных групп мономеров:



При этом в каждом акте взаимодействия мономеров выделяется одна молекула низкомолекулярного вещества (вода). Реакция также идет ступенчато с постепенным нарастанием молекулярной массы полимера. При ступенчатой полимеризации и поликонденсации мономер быстро исчезает и образуются димеры, тримеры, тетрамеры и т. д. Полимер образуется только при очень высокой степени завершенности реакции (обычно более 98%), а выход и молекулярная масса полимера зависят от продолжительности реакции.

При цепной полимеризации на различных ее стадиях в реакционной смеси всегда присутствуют только мономер и полимер и отсутствуют низкомолекулярные ди-, три-, тетрамеры. С увеличением продолжительности реакции растет лишь число молекул полимера, а мономер расходуется постепенно. Молекулярная масса полимера не зависит от степени завершенности реакции, которая влияет только на выход полимера.

## 2.1. Радикальная полимеризация

Радикальная полимеризация, как правило, представляет собой разновидность цепных реакций. Такие реакции протекают под влиянием свободных радикалов, образующихся в начале процесса и реагирующих далее с нейтральными молекулами с образованием новых реакционноспособных радикалов.

Цепная полимеризация может инициироваться методами, известными для газофазных цепных реакций, в том числе ультрафиолетовым излучением. Один акт инициирования цепной полимеризации ведет к соединению друг с другом тысяч мономерных молекул. Другими признаками радикального цепного характера реакции полимеризации являются влияние примесей и формы реакционного сосуда на ее скорость, специфический *s*-образный вид кинетической кривой (зависимость степени превращения мономера в полимер от времени) (рис. 11).

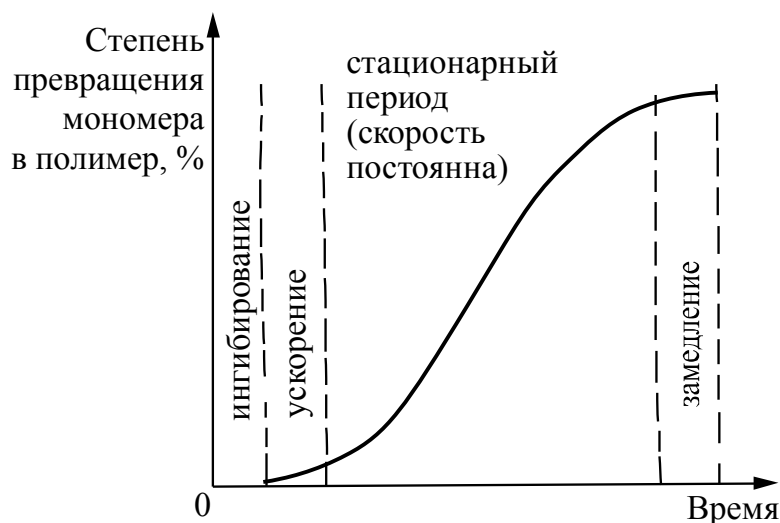


Рис. 11. Типичная кинетическая *s*-образная кривая полимеризации

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

Для *инициирования* реакции необходимо, чтобы в системе осуществилось получение (генерирование) свободных радикалов в результате теплового (*термическое инициирование*), светового (*фотоинициирование*), радиоактивного (*радиационное инициирование*) воздействия, введения химических инициаторов (*химическое*

радикальное инициирование) и др. Термическое инициирование применяется редко, так как связано с большими затратами энергии. При этом плохо поддаются регулированию как сам процесс реакции, так и свойства готового полимера. Фотоинициирование используется главным образом для изучения механизма реакций полимеризации. Оно состоит в возбуждении молекулы мономера в результате поглощения кванта света и генерировании затем свободных радикалов. В отличие от термической полимеризации скорость фотополимеризации не зависит от температуры, так как энергия активации ее значительно ниже. Скорость растет с увеличением интенсивности облучения. В этом случае подтверждением цепного характера реакции является протекание полимеризации после удаления источника света (рис. 12).

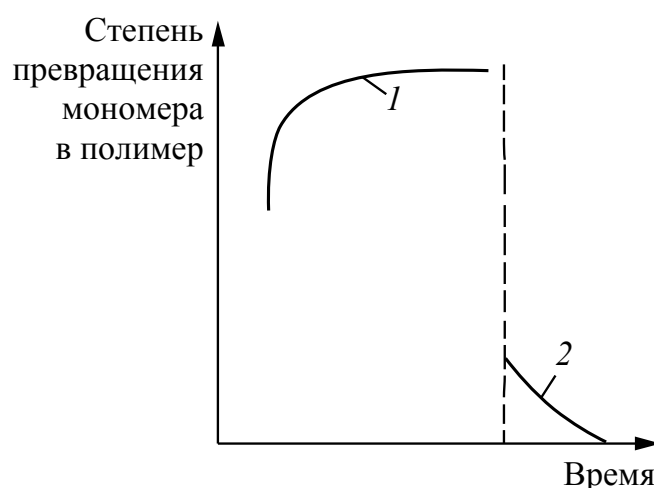


Рис. 12. Скорость полимеризации бутадиена:  
1 – при освещении; 2 – после прекращения освещения

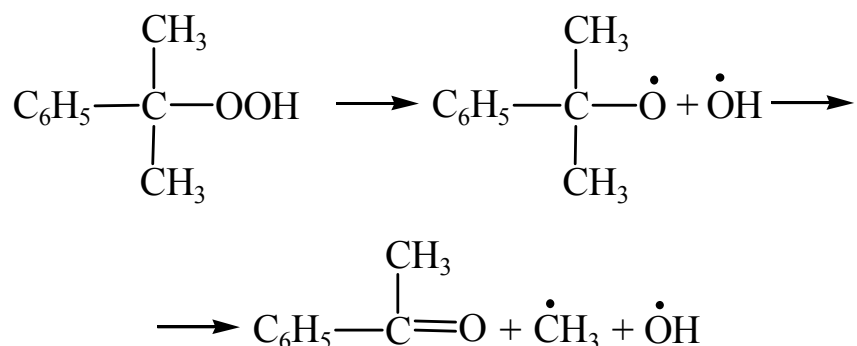
Радикационная полимеризация в принципе аналогична фотополимеризации. Скорость ее также растет с увеличением интенсивности облучения и не зависит от температуры. Скорость радиационной и фотополимеризации может быть увеличена добавлением веществ, которые легко распадаются под действием радиационного излучения или света (так называемые сенсibilизаторы полимеризации), например, полигалогениды –  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  и др.

Термический, фото- и радиационный способы инициирования цепной реакции полимеризации либо мало эффективны, либо сопровождаются протеканием различных побочных явлений (разветвление, деструкция цепей и т. д.). Поэтому на практике чаще

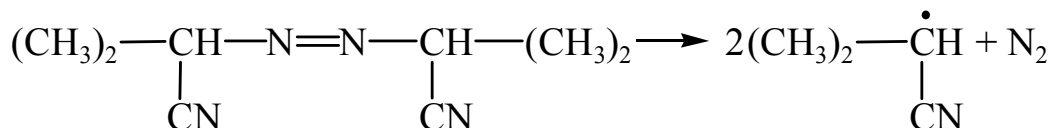
всего применяется химическое инициирование, которое осуществляется специально вводимыми в систему легко распадающимися на радикалы веществами – *инициаторами*. Наиболее распространены среди них перекиси, азо- и диазосоединения. Распад этих соединений на радикалы может быть осуществлен различными путями, включая нагревание, фотохимическое разложение и др. Например, при легком нагревании пероксид бензоила распадается по схеме



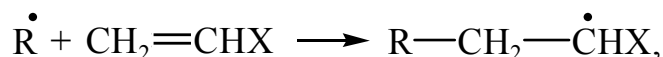
а гидропероксид изопропиленбензола следующим образом:



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



Свободные радикалы ( $\text{R}^\bullet$ ) легко реагируют с молекулой мономера

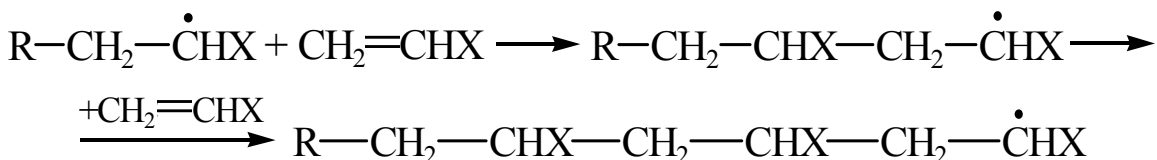


которая становится свободным радикалом и реагирует со следующей молекулой мономера, – таким образом осуществляется реакция роста цепи. Поскольку стабильность радикалов, образующихся при распаде пероксидов, азосоединений и других инициаторов, разная, то и скорость их реакции с молекулами мономера, а следовательно,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

Стадия роста цепи требует значительно меньшей энергии активации – 25,1–33,5 кДж/моль (6–8 ккал/моль), чем стадия

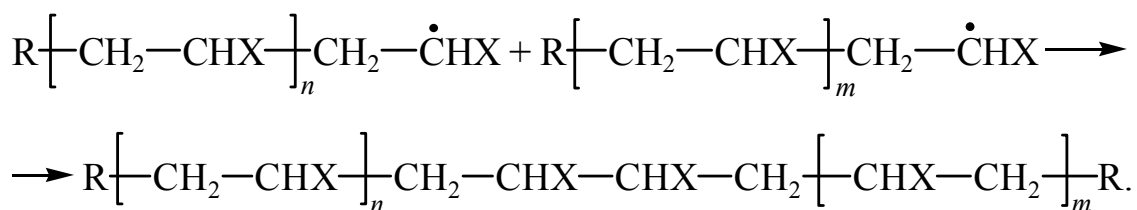


инициирования – 84–126 кДж/моль (20–30 ккал/моль), и представляет взаимодействие растущих свободных радикалов с молекулами мономера, что приводит в итоге к образованию макромолекулы полимера:

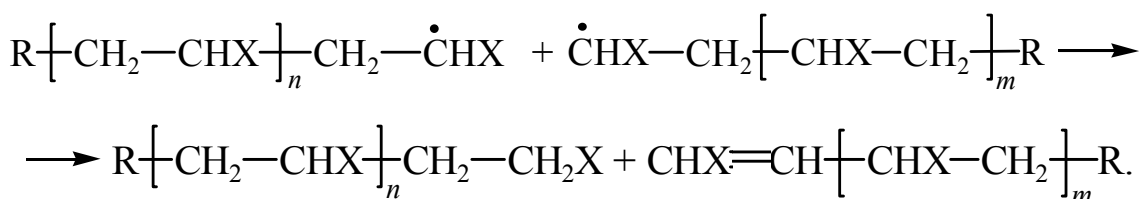


и т. д.

Нейтральная макромолекула образуется на стадии *обрыва цепи*, энергия активации которой 8–17 кДж/моль (2–4 ккал/моль):



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

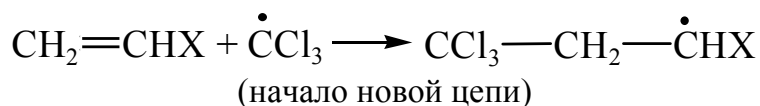


Причиной обрыва цепи может быть также присоединение к макрорадикалу низкомолекулярных веществ, присутствующих в системе (инициаторы, ингибиторы и др.). Время жизни растущих радикалов мало (обычно несколько секунд). По мере роста радикалов увеличивается вязкость системы, и вследствие уменьшения подвижности макрорадикалов скорость обрыва цепи путем рекомбинации снижается.

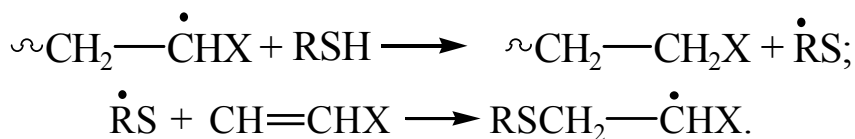
Время жизни радикалов возрастает также при снижении температуры. Рост времени жизни макрорадикалов при увеличении вязкости системы приводит к интересному явлению – ускорению полимеризации на поздних стадиях (гель-эффект) вследствие увеличения концентрации макрорадикалов.

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

Для этой цели пользуются реакцией *передачи цепи*, которая заключается в том, что вводимое в систему вещество – регулятор – обрывает растущую цепь, но при этом само становится свободным радикалом и начинает новую кинетическую цепь реакции полимеризации. Таким образом, в данном случае обрывается материальная цепь, а кинетическая продолжается, в то время как в обычной реакции обрыва происходит обрыв как кинетической, так и материальной цепи. Роль агентов передачи цепи могут выполнять растворитель (особенно активны галогенсодержащие соединения, например  $\text{CCl}_4$ ), мономер или специально вводимые вещества (регуляторы), например меркаптаны:



или



Во всех случаях происходит рост новой макромолекулы полимера на каждый акт передачи цепи. Передача цепи может произойти также на молекулу полимера. В этом случае образуется разветвленная макромолекула. Повышение температуры и увеличение количества агента передачи цепи (например, галогенсодержащих углеводородов) приводят к резкому возрастанию скорости реакции передачи цепи, и эта реакция подавляет другие стадии полимеризации, так что образуются индивидуальные низкомолекулярные вещества, которые можно разделить (реакция теломеризации). Они содержат концевые группы из продуктов расщепления агента

передачи цепи и являются активными в различных химических реакциях, в частности при получении новых полимеров.

Низкомолекулярные вещества, которые в результате реакции с радикалами мономеров предотвращают рост макромолекул или замедляют его, называются *ингибиторами* или *замедлителями*. Они широко используются для предотвращения преждевременной полимеризации или снижения ее скорости, для получения полимеров желательной молекулярной массы и более регулярной структуры. Такими веществами являются бензохинон, нитробензол и др. (рис. 13).

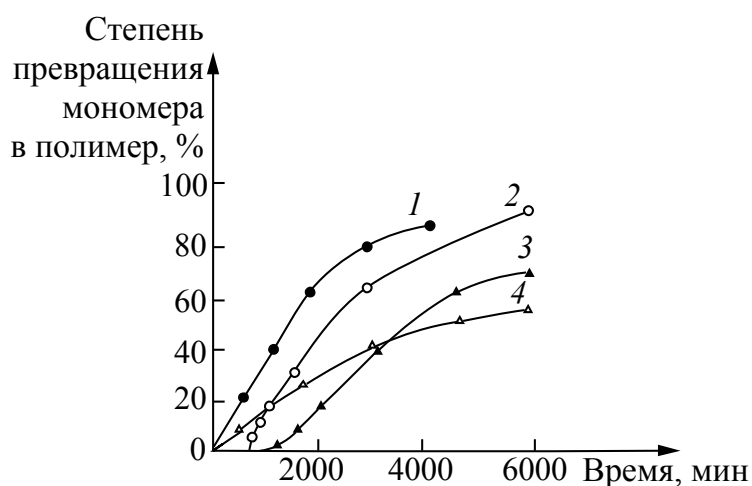


Рис. 13. Термическая полимеризация стирола при 100°C в присутствии ингибиторов и замедлителей:

- 1 – без добавок; 2 – 0,1% бензохинона (ингибитор);  
3 – 0,2% нитробензола (ингибитор);  
4 – 0,5% нитробензола (замедлитель)

Замедлитель выполняет двоякую роль: уменьшает концентрацию радикалов и время их жизни, что приводит к снижению длины полимерной цепи. Ингибитор не влияет на скорость полимеризации, но предотвращает начало инициирования цепи, увеличивая индукционный период на кинетической кривой полимеризации. Величина индукционного периода обычно пропорциональна количеству введенного ингибитора. Одно и то же вещество может выступать и как ингибитор, и как замедлитель, и как регулятор полимеризации – в зависимости от природы полимеризуемого мономера. В этом отношении особенно интересен кислород, который, например, замедляет полимеризацию винилацетата и ускоряет полимеризацию стирола. При больших давлениях и высоких температурах кислород способствует полимеризации этилена, что используется в промышленном производстве

полиэтилена высокого давления. Кислород образует пероксиды или гидропероксиды при взаимодействии с мономерами или растущими цепями. В зависимости от стабильности эти промежуточные пероксиды или гидропероксиды могут либо увеличивать концентрацию радикалов и ускорять полимеризацию, либо дезактивировать имеющиеся радикалы и замедлять или даже ингибировать полимеризацию.

Рассмотрение кинетических закономерностей радикальной полимеризации дало возможность сделать ряд важных в практическом и теоретическом отношении выводов о влиянии различных факторов на этот процесс. Установлено, что скорость инициирования пропорциональна концентрации инициатора, а общая скорость полимеризации в стационарном периоде (когда скорость инициирования равна скорости обрыва цепи и, следовательно, общая скорость равна скорости роста цепи) пропорциональна квадратному корню из концентрации инициатора и первой степени концентрации мономера  $v = K[M][In]^{1/2}$ . Что касается степени полимеризации, т. е. молекулярной массы, то она обратно пропорциональна квадратному корню из концентрации инициатора  $n = K[M] / [In]^{1/2}$ . Физический смысл этого положения заключается в том, что с ростом концентрации инициатора растет и число радикалов, образующихся в системе. Эти радикалы реагируют с большим числом молекул мономера и тем увеличивают скорость их превращения в растущие макрорадикалы. Однако при общем увеличении концентрации радикалов повышается и вероятность их столкновения друг с другом, т. е. обрыва цепи полимеризации. Это вызывает снижение средней молекулярной массы полимера.

Аналогичным образом можно рассмотреть влияние температуры на кинетику радикальной полимеризации. Обычно скорость полимеризации возрастает в 2–3 раза при повышении температуры на 10°C. Повышение температуры увеличивает скорость инициирования полимеризации, так как облегчает распад на радикалы инициаторов и их реакцию с молекулами мономера. Вследствие большей подвижности малых радикалов с повышением температуры увеличивается вероятность их столкновения друг с другом (обрыв цепи путем диспропорционирования или рекомбинации) или с низкомолекулярными примесями (ингибиторами). Во всех случаях молекулярная масса полимера снижается, т. е. средняя степень полимеризации уменьшается с ростом температуры. Таким образом,

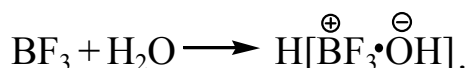
повышается количество низкомолекулярных фракций полимера в общем балансе распределения макромолекул по их молекулярным массам, возрастает доля побочных реакций, приводящих к образованию разветвленных молекул, появляется химическая нерегулярность построения цепи полимера вследствие увеличения доли типов соединения мономера «голова к голове» и «хвост к хвосту».

## 2.2. Ионная полимеризация

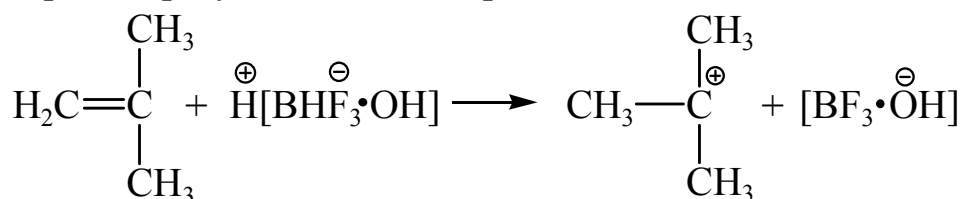
Все более возрастает роль полимеризационных процессов, в которых рост цепи макромолекулы происходит под влиянием ионов. Вещества, инициирующие полимеризацию мономеров по ионному механизму, называются *катализаторами*. Если каталитическое инициирование приводит к росту цепи под действием карбониевого положительно заряженного иона (карбокатиона),  $M + [Cat] \rightarrow M^+ [Cat]^-$ , то имеет место *катионная полимеризация*, если рост цепи вызывается отрицательно заряженным углеродным ионом (карбанионом),  $M + [Cat] \rightarrow M^- [Cat]^+$ , то происходит *анионная полимеризация*. К ионным типам полимеризации относят также реакции роста цепи, происходящие путем координации мономера на поверхности катализатора, причем твердая поверхность катализатора в этом случае играет особую роль матрицы, которая постоянно репродуцирует полимерную цепь с определенным пространственным упорядоченным расположением составляющих ее звеньев. Реакционная система в случае ионной полимеризации часто является гетерогенной (неорганический или органометаллический твердый катализатор и жидкий органический мономер). Полимеризация под влиянием ионных катализаторов обычно происходит с большими, чем при радикальной, скоростями и приводит к получению полимера большей молекулярной массы.

Обычно катализаторами катионной полимеризации являются катализаторы Фриделя – Крафтса  $BF_3$ ;  $AlCl_3$ ;  $SnCl_4$ ;  $TiCl_4$ , т. е. сильные электроноакцепторные вещества. Они проявляют свою активность в присутствии небольших количеств сокатализатора (например, следов  $H_2O$ ) для образования гидрид-иона ( $H^+$ ). Энергия активации катионной полимеризации обычно не превышает 63 кДж/моль (15 ккал/моль), поэтому скорость ее очень высока, а температурный коэффициент отрицателен (т. е. с понижением температуры скорость

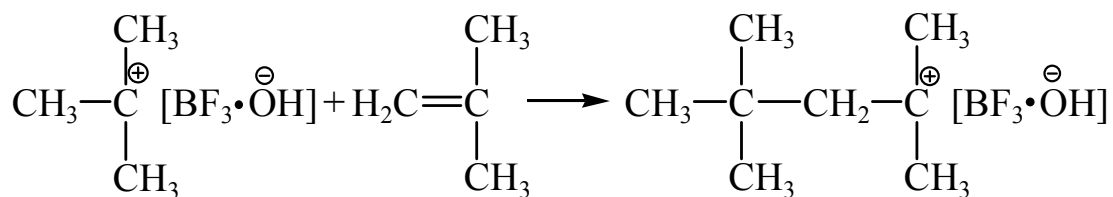
реакции возрастает). Например, полимеризация изобутилена под действием  $\text{BF}_3$  проходит за несколько секунд при  $-100^\circ\text{C}$ , причем образуется полимер очень высокой молекулярной массы. Обычно принятый механизм катионной полимеризации включает образование комплексного соединения катализатора и сокатализатора, обладающего свойствами сильной кислоты:



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



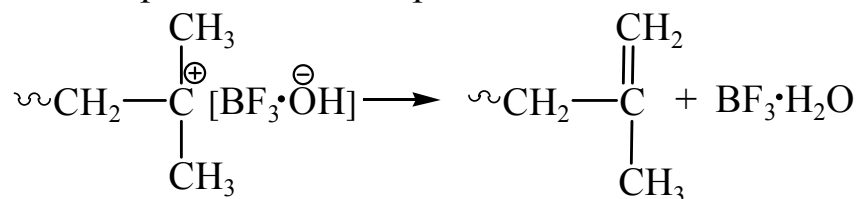
Этот ион затем реагирует со следующей молекулой мономера:



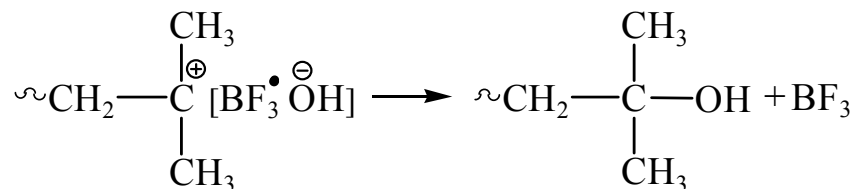
и т. д.

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

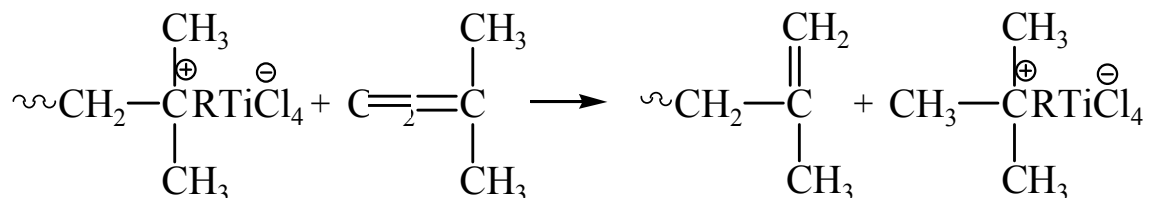
Обрыв цепи путем рекомбинации одноименно заряженных ионов невозможен и происходит благодаря перестройке ионной пары при уменьшении кинетической подвижности макроиона вследствие увеличения его размеров. При этом образуется нейтральная молекула полимера с двойной связью на конце и регенерируется исходный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



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



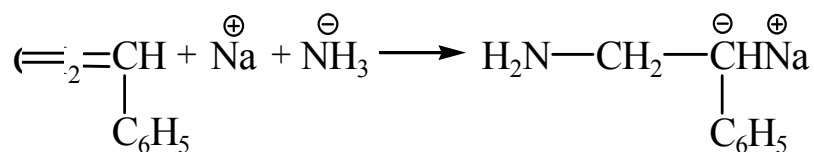
Катализатор может многократно инициировать рост цепи полимера, поэтому уже малые его количества будут эффективны для проведения процесса полимеризации. Может происходить обрыв реакционной цепи с передачей ее на мономер:



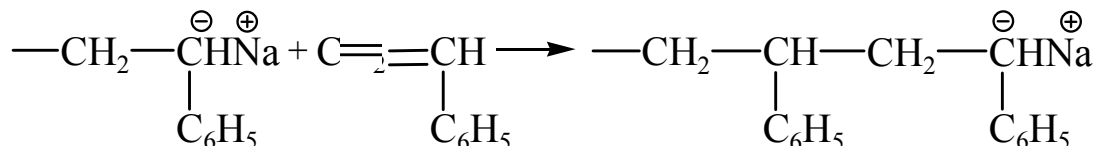
Анионная полимеризация является одним из самых ранних освоенных в промышленности методов ионной полимеризации.

Наиболее активны в реакциях анионной полимеризации мономеры с электроноакцепторными заместителями, например акрилонитрил, стирол и др. Катализаторами при этом являются вещества, легко отдающие электроны, – щелочные металлы, их алкилы, гидриды, амиды, а также различные основания. Полимеризация стирола в среде жидкого аммиака в присутствии амида натрия протекает по следующей схеме:

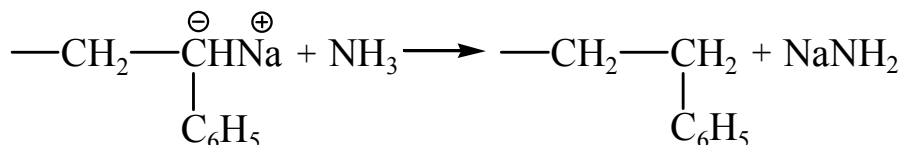
(инициирование)



(рост цепи)

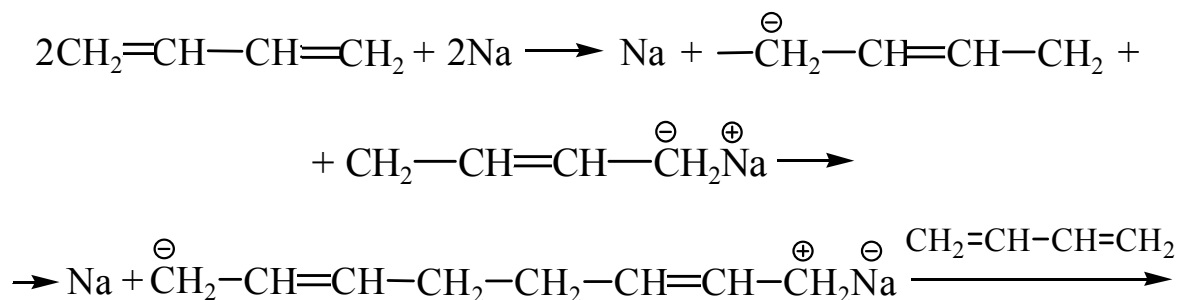


(передача цепи через растворитель)



Отрицательный заряд карбаниона и положительно заряженный противоион перемещаются вдоль цепи, а каждая молекула мономера внедряется между этими зарядами. В результате получается макромолекула с регулярным чередованием звеньев. Чем больше основность катализатора, тем активнее он катализирует анионную полимеризацию.

Обрыв цепи при анионной полимеризации происходит обычно путем ее передачи на растворитель или мономер. Если инициаторами полимеризации являются щелочные металлы (Li, Na), то вначале образуются ион-радикалы мономера, которые, соединяясь друг с другом, дают начало кинетическим цепям полимеризации в обоих направлениях от активного центра:



и далее рост цепи на обоих концах бианиона.

Этот вид полимеризации дает возможность получения «живущих» полимеров, которые сохраняют на концах анионы в течение длительного времени и способны инициировать полимеризацию при дальнейшем добавлении мономера. При этом происходит выравнивание размеров отдельных макромолекул и образование монодисперсных полимеров.

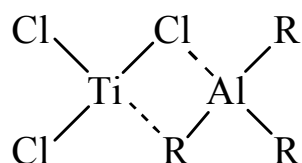
### 2.3. Стереоспецифическая полимеризация

При формировании структуры так называемых стереорегулярных полимеров используются комплексные катализаторы, обладающие высокой избирательностью.

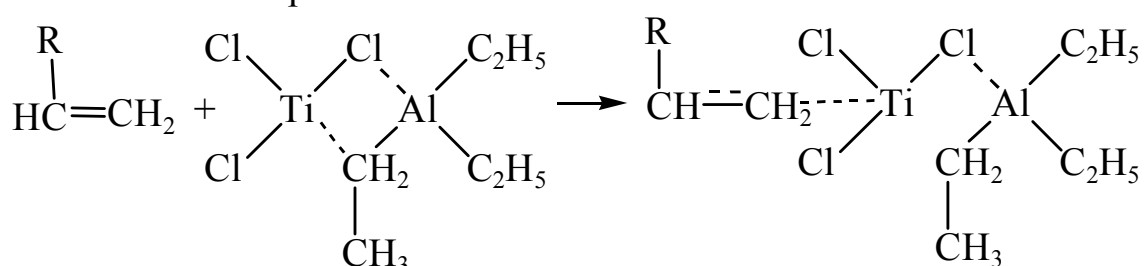
Координацию полимерных молекул и образование стереорегулярных полимеров наиболее надежно обеспечивает применение стереоспецифических катализаторов Циглера – Натта.



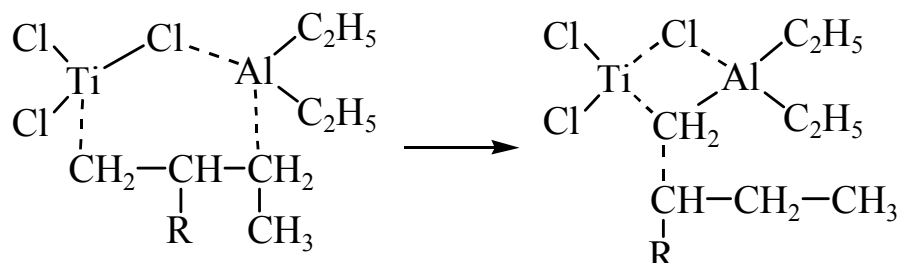
Типичным катализатором является комплекс триалкил-алюминия и хлорида титана:



Координационный механизм полимеризации включает в качестве первой стадии образование  $\pi$ -комплекса между мономером и титаном, что обеспечивает определенное конфигурационное расположение мономера:



Перегруппировка этого комплекса приводит к внедрению мономера в его структуру с последующим восстановлением исходной структуры комплекса:



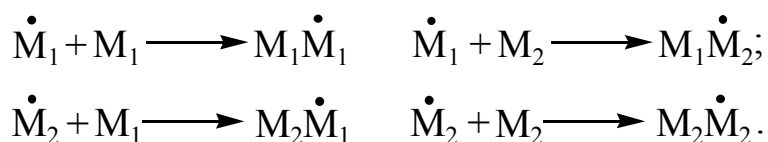
Стереоспецифичность такого синтеза обеспечивается еще и влиянием структуры поверхности гетерогенного катализатора на соответствующую ориентацию мономерных звеньев в цепи. Внедрение каждого следующего мономерного звена происходит в указанный комплекс, и таким образом растущая цепь полимера как бы отодвигается от катализатора, чего не наблюдается в радикальной или других видах ионной полимеризации. Соединения алюминия и титана аналогичной структуры, но взятые в отдельности, не являются стереоспецифическими катализаторами. Поэтому при координационной полимеризации происходит не только химически регулярное соединение звеньев по типу «голова к хвосту» (что характерно вообще для ионной полимеризации), но и одновременно обеспечивается правильно чередующееся в пространстве расположение заместителей при атомах углерода основной цепи полимера.

## 2.4. Сополимеризация

Если взять смесь двух мономеров и подвергнуть их полимеризации, то в структуре каждой макромолекулы будут содержаться звенья одного и другого мономера. Такой полимер называется сополимером, а процесс его синтеза – сополимеризацией. Закономерности сополимеризации значительно сложнее, чем гомополимеризации, так как практически нельзя найти два мономера, которые обладали бы одинаковой реакционной способностью по отношению к инициаторам или катализаторам полимеризации. Тем не менее принципиальная возможность синтеза сополимеров реализована, и эта группа полимеров имеет огромное практическое значение, так как позволяет широко варьировать свойства полимеров.

В течение ряда лет кинетические и другие особенности процесса сополимеризации (например, характер расположения звеньев в цепи макромолекулы) разрабатывались медленнее, чем изучались свойства сополимеров. Так, например, при фракционировании сополимера хлористого винила с винилацетатом, полученного из эквимолярной смеси мономеров, было обнаружено, что ни одна из фракций не содержала сополимер такого же состава, а большинство было обогащено хлористым винилом. Малеиновый ангидрид, который один почти не полимеризуется, легко сополимеризуется со стиролом и хлористым винилом.

В настоящее время теоретические представления о сополимеризации развиты достаточно глубоко и распространены на случаи полимеризации трех и более мономеров, хотя последние трудно реализуются на практике. Если обозначить мономеры, участвующие в сополимеризации  $M_1$  и  $M_2$ , то уже для первой стадии сополимеризации можно представить следующие четыре типа соединения звеньев:



На этом простейшем представлении основывается вывод кинетических закономерностей реакции радикальной сополимеризации двух мономеров. Сополимеризация называется *идеальной*, если радикалы обоих мономеров обладают одинаковой реакционной способностью по отношению к молекулам того и другого мономера.

В этом случае звенья мономеров статистически (т. е. без определенного порядка в чередовании) распределены в макромолекулах, а среднее их соотношение равно соотношению мономеров в смеси. Если радикал каждого мономера преимущественно реагирует с молекулой другого мономера, то сополимеризация называется *альтернантной*. Звенья мономеров в этом случае регулярно чередуются вдоль цепи макромолекулы независимо от соотношения мономеров в смеси  $\sim M_1M_2M_1M_2M_1M_2\sim$ . В большинстве же случаев наблюдается промежуточная картина, т. е. реальная сополимеризация лежит между идеальной и альтернантной. Если звенья мономеров в макромолекуле расположены беспорядочно, то сополимер называется *статистическим*. Если радикал данного мономера более склонен к реакции с молекулой того же мономера, то вместо сополимера образуется смесь двух гомополимеров, т. е. это уже не будет сополимеризацией. На рис. 14 показаны типичные случаи сополимеризации в виде зависимостей состава сополимера от состава смеси мономеров при различной реакционной способности радикалов и молекул мономеров.

Состав сополимера может заметно отличаться от состава исходной смеси мономеров, что надо учитывать при практическом проведении сополимеризации (рис. 14).

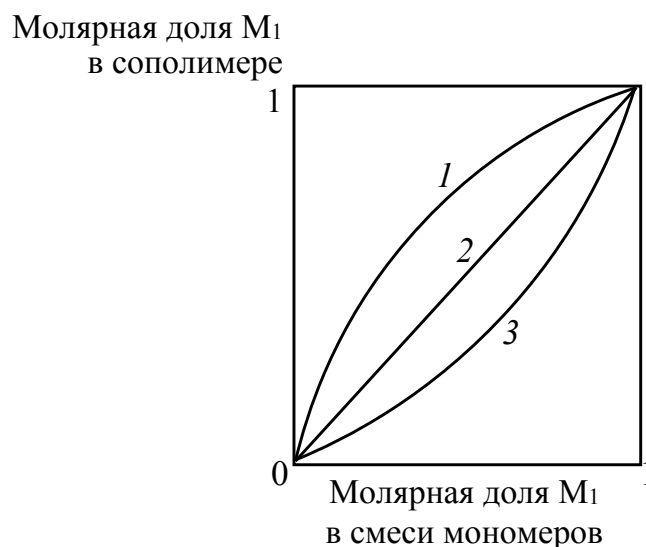


Рис. 14. Зависимость состава сополимера от состава смеси мономеров для статистической сополимеризации мономеров  $M_1$  и  $M_2$  при различной реакционной способности радикалов:

- 1 – радикал  $M_1$  предпочтительно реагирует с мономером  $M_1$ ;
- 2 – радикал  $M_1$  одинаково реагирует с мономерами  $M_1$  и  $M_2$ ;
- 3 – радикал  $M_1$  предпочтительно реагирует с мономером  $M_2$

Реакции сополимеризации могут протекать как по радикальному, так и по ионному механизму. Мономеры, полимеризующиеся по катионному механизму, обычно характеризуются большими различиями в реакционной способности, чем при радикальной сополимеризации (рис. 15).

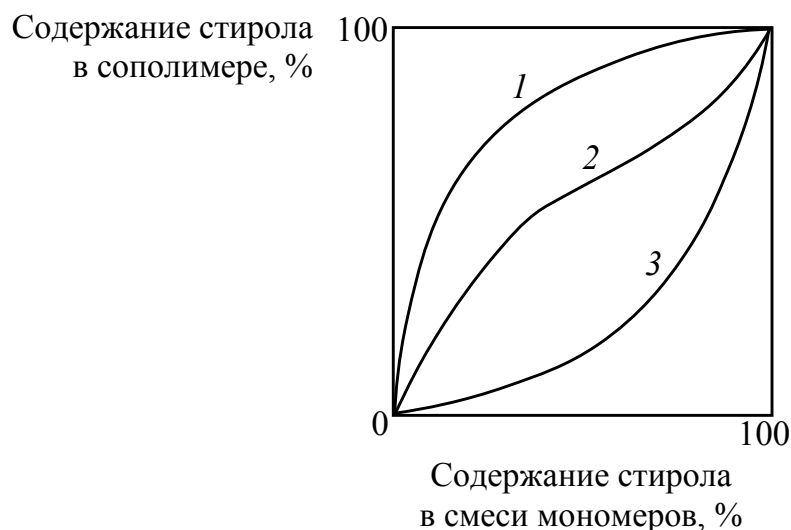


Рис. 15. Зависимость состава сополимера от состава смеси мономеров для различных способов сополимеризации стирола с метилметакрилатом:

- 1 – катионная сополимеризация с катализатором  $\text{SnCl}_4$ ;  
2 – свободнорадикальная сополимеризация с инициатором – пероксидом бензоила; 3 – анионная сополимеризация с катализатором – металлическим натрием

Особенно наглядно различие полимеров, получаемых тремя методами сополимеризации. Оно видно при сравнении сополимеризации смеси одних и тех же мономеров с различными инициаторами и катализаторами, что указывает на неодинаковую реакционную способность мономеров при разных методах полимеризации (рис. 15).

Таким образом, в зависимости от типа полимеризации (радикальная, катионная или анионная) из одного и того же состава исходной смеси мономеров – метилметакрилата и стирола – получится полимер близкого состава (радикальная сополимеризация), с большим содержанием стирола (катионная полимеризация) или с большим содержанием метилметакрилата (анионная полимеризация).

В случае статистической сополимеризации участки макромолекулы, состоящие преимущественно из звеньев одного мономера,

могут существовать, только если этот мономер в исходной смеси взят в большом избытке или если после полимеризации им обогащен полимер. Однако получение сополимеров, содержащих участки большой протяженности звеньев одного и затем другого мономера, представляет отдельный практический интерес при разных соотношениях обоих мономеров в исходной смеси. Свойства таких сополимеров могут в одних условиях напоминать свойства гомополимера одного мономера, а в других – другого. В целом их свойства сильно отличаются от свойств каждого гомополимера или сополимера со статистическим распределением звеньев мономера. Если эти протяженные участки каждого мономера расположены вдоль цепи макромолекулы, то сополимер называется *блок-сополимером*. Если же такие участки представляют собой боковые ответвления цепей одного мономера от основной цепи из звеньев другого мономера, то сополимер называется *привитым*. В смешанном случае обычно говорят о *межполимере*.

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

Другим способом получения блок-сополимеров является разрыв цепи гомополимера с помощью излучений или механических

воздействий с образованием свободных радикалов в месте разрыва цепи. Введение затем другого мономера приводит к его полимеризации на этих радикалах с образованием больших блоков макромолекул второго мономера, химически связанных с остатками макромолекул первого мономера.

Все рассмотренные случаи полимеризации и сополимеризации осуществлялись по механизмам цепных реакций. Практически они реализуются разными способами в зависимости от характера распределения мономеров в реакционной системе: полимеризация в блоке или массе газообразного, жидкого или твердого мономера, в растворе мономера, эмульсии или суспензии мономера. Тип технического осуществления полимеризации или сополимеризации оказывает существенное влияние на свойства получающихся полимеров и изделий из них.

## **2.5. Ступенчатая полимеризация и поликонденсация**

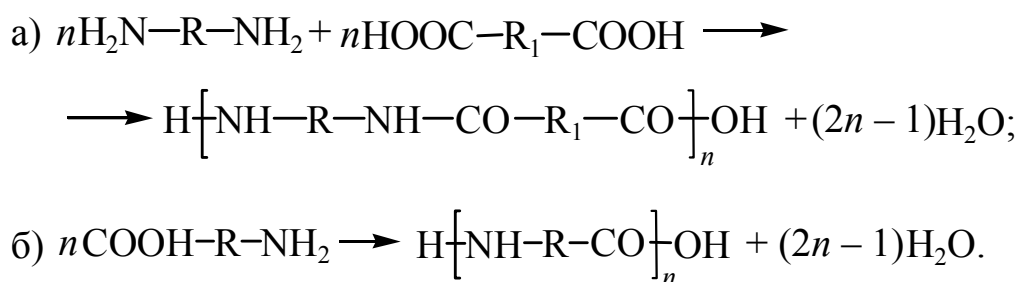
Как уже указывалось, другой по природе категорией реакций получения полимеров являются ступенчатые процессы, к которым относятся поликонденсация и ступенчатая полимеризация. В этих реакциях растущие цепи полимеров после каждого акта присоединения являются устойчивыми частицами, процесс образования полимера протекает ступенями, молекулярная масса нарастает постепенно.

При ступенчатой полимеризации и поликонденсации, а также при цепной полимеризации затрачивается разное время для получения высокомолекулярного продукта, т. е. для завершения роста цепи макромолекулы. При поликонденсации, например, которая протекает по ступенчатой схеме, размер молекулы увеличивается с относительно низкой скоростью: сначала из мономеров образуется димер, тример, тетрамер и т. д. — до полимера. При цепной полимеризации почти сразу после начала реакции образуются молекулы с высокой молекулярной массой. В последнем случае на различных стадиях процесса в реакционной смеси всегда присутствуют только мономер и полимер и отсутствуют молекулы промежуточных размеров. С увеличением продолжительности реакции растет лишь число молекул полимера. Молекулярная масса полимера

не зависит от степени завершенности реакции, которая влияет только на выход полимера. При поликонденсации же образование полимера происходит на стадии очень высокой степени завершенности реакции (более 98%), и выход, и молекулярная масса полимера зависят от продолжительности реакции.

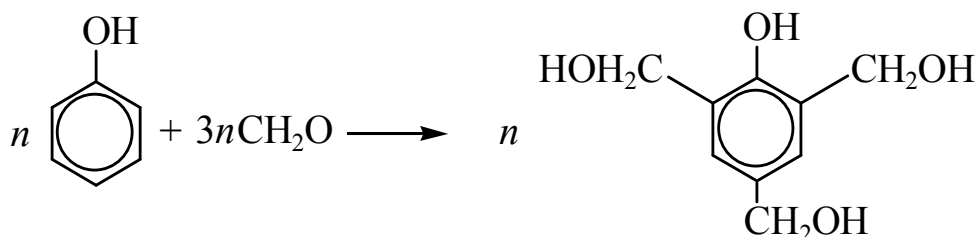
Исходные и полученные в результате поликонденсации молекулы устойчивы и могут быть выделены. Однако они содержат на концах реакционноспособные группы и могут участвовать в дальнейших реакциях конденсации друг с другом или с другими мономерами. Это используется в промышленности для получения олигомеров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

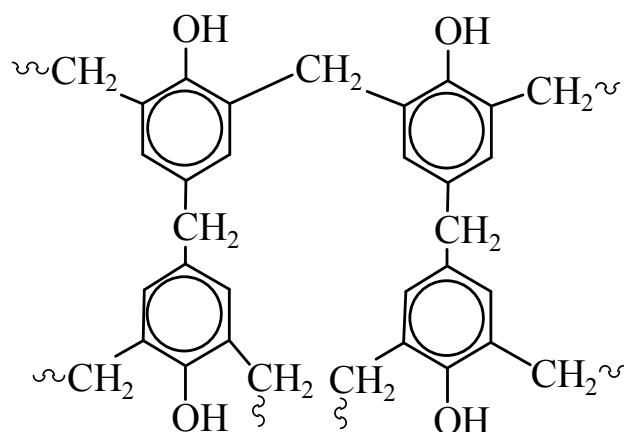
Поликонденсация, в которой участвуют только бифункциональные молекулы, приводит к образованию линейных молекул полимера и называется *линейной*. Например, образование полиамида:



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

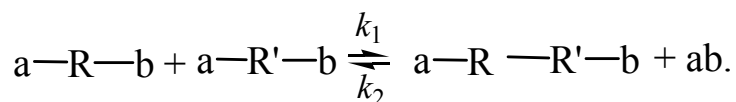
Процесс поликонденсации, в котором участвуют молекулы с тремя или большим числом функциональных групп, приводит к образованию разветвленных или трехмерных (сетчатых, сшитых) структур и называется *трехмерной* поликонденсацией. Например, образование фенолоформальдегидных смол:





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

Поликонденсация является равновесным процессом, т. е. продукты конденсации могут реагировать с побочными низкомолекулярными веществами с образованием исходных соединений:



Таким образом, равновесие реакции должно быть сдвинуто вправо в результате удаления низкомолекулярного продукта ( $ab$ ) из зоны реакции (например, путем отгонки, вакуумирования). Благодаря стадийности реакции поликонденсации (мономер + мономер  $\rightarrow$  димер; димер + мономер  $\rightarrow$  тример; димер + димер  $\rightarrow$  тетрамер; тример + димер  $\rightarrow$  пентамер и т. д.) молекулярная масса продуктов непрерывно увеличивается и мономер исчезает задолго до образования полимера с молекулярной массой более 5000–10 000. В большинстве реакций поликонденсации остается не более 1% исходного мономера к моменту образования полимера.

При линейной поликонденсации двух мономеров для получения максимально возможной высокой молекулярной массы полимера необходимо соблюдать равенство концентраций исходных компонентов. Увеличение концентрации одного из них резко снижает степень поликонденсации, поскольку функциональные группы избыточного мономера действуют как ингибиторы и останавливают реакцию на ранних стадиях, т. е. до образования полимера.

При проведении поликонденсации очень важно знать зависимость ее скорости от различных факторов, зависимость степени поликонденсации от глубины превращения мономера, соотношения



мономеров в смеси и другие причины прекращения роста молекулярной массы полимера (она обычно значительно меньше, чем при полимеризации). Зависимость предельной степени поликонденсации от концентрации выделяющегося низкомолекулярного соединения и константы равновесия характеризуется уравнением поликонденсационного равновесия:

$$\bar{P} = \sqrt{k / n_a},$$

где  $P$  – степень поликонденсации;  $k$  – константа равновесия;  $n_a$  – молярная доля низкомолекулярного вещества, выделяющегося при реакции. Зависимость степени поликонденсации от глубины превращения мономеров выражается кривой, приведенной на рис. 16. Здесь видно, что полимер образуется лишь после израсходования основной массы мономера.

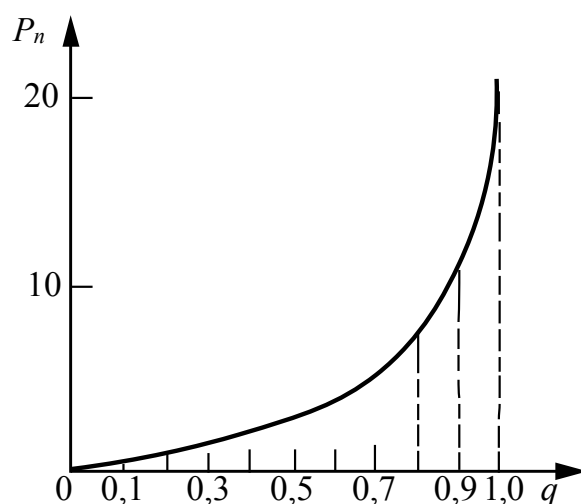
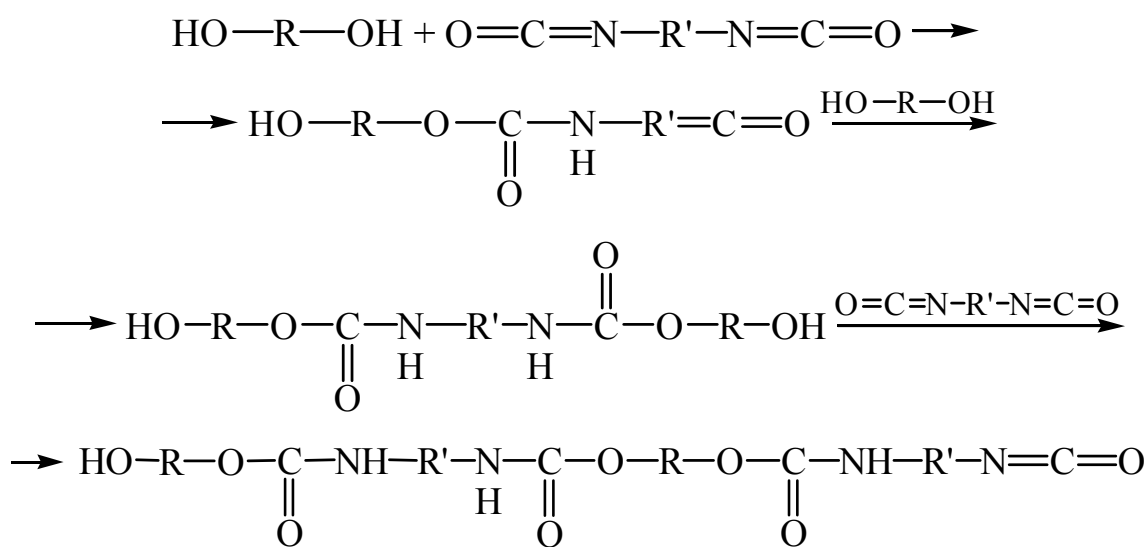


Рис. 16. Зависимость степени линейной поликонденсации ( $P_n$ ) двух мономеров от глубины их превращения ( $q$ );  
 $q = (C_0 - C) / C_0$ , где  $C_0$  – начальная концентрация функциональных групп в мономерах;  $C$  – текущая концентрация функциональных групп в продуктах взаимодействия мономеров

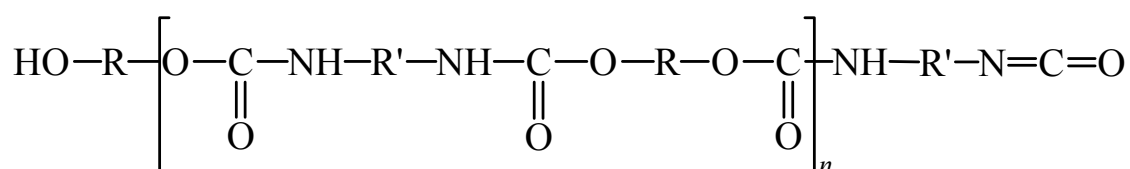
Трехмерная поликонденсация отличается от линейной большей константой скорости прямой реакции главным образом вследствие перехода системы в гель после начала реакции. Разветвленная структура полимера образуется при реакции бифункциональных и трифункциональных молекул друг с другом. Трифункциональная молекула дает начало разветвлению, цепи разветвляются одна за другой

и в итоге образуется бесконечная сетка. Например, конденсация трехатомного спирта – глицерина и двухосновной фталевой кислоты. Чем выше функциональность мономеров, тем при меньшей степени завершенности реакции наступает гелеобразование. Вследствие образования малоподвижной разветвленной или сетчатой структуры требования соблюдения равенства концентраций функциональных групп и удаления низкомолекулярных продуктов поликонденсации не являются такими жесткими, как при линейной поликонденсации.

Ступенчатая (или миграционная) полимеризация по своим основным закономерностям и структуре образующегося полимера сходна с линейной поликонденсацией. Присоединение каждого последующего мономера к растущей цепи, которая тоже является устойчивой частицей, осуществляется путем перемещения (миграции) водорода. Такой процесс имеет место при синтезе полиуретанов из изоцианатов и гликолей:



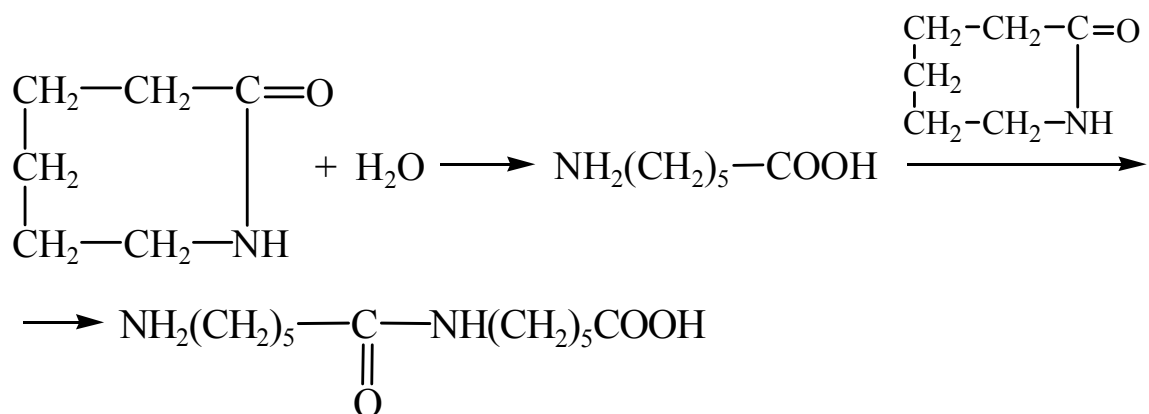
и т. д. до образования полимера



Отличие ступенчатой полимеризации от поликонденсации заключается в том, что здесь не происходит выделения низкомолекулярного побочного продукта реакции. Если заменить гликоль многоатомным спиртом (глицерин, пентаэритрит и др.) или диизоцианат

триизоцианатом, то получают пространственные полимеры; реакция их образования аналогична трехмерной поликонденсации.

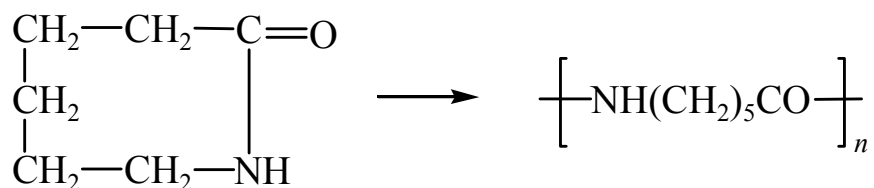
Полимеризация за счет раскрытия циклов мономерных молекул также часто протекает по механизму ступенчатых реакций (например, полимеризация  $\epsilon$ -капролактама). Активизируют этот процесс небольшие количества воды, кислоты, основания:



и т. д.

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

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



## 2.6. Химические реакции полимеров и возможности химической модификации

Химия полимеров не исчерпывается их синтезом; она охватывает также и изучение химических реакций полимерных молекул. Разнообразные природные высокомолекулярные вещества синтезируются

в растениях и живых организмах с помощью эффективных природных катализаторов – ферментов. Поскольку все эти полимеры являются органическими соединениями и содержат различные активные функциональные группы в макромолекулярных цепях (ОН, NH, СО, двойная связь и др.), то естественно ожидать, что им свойственны те же реакции, что и соответствующим органическим соединениям. Синтетические полимеры также содержат в своей структуре активные центры, способные к химическим взаимодействиям. Изучение химических реакций полимеров предполагает две важные, но различные цели. Во-первых, оно открывает пути направленного изменения свойств природных или синтетических полимеров для получения ценного материала с заданными свойствами – так называемой *модификации* свойств известных и доступных природных или промышленных полимеров. Во-вторых, изучение реакций полимеров позволяет найти пути сохранения и *стабилизации* их свойств, так как последние могут изменяться в нежелательную сторону в результате воздействия тепла, света, воздуха и разных химических веществ, в контакте с которыми находится изделие из полимера. Например, защита от тепловых и окислительных воздействий позволяет резко удлинить сроки эксплуатации изделий из полимеров.

Совершенно очевидно, что задачи модификации и стабилизации полимеров могут тесно переплетаться, поскольку в результате модификации могут быть получены более стабильные полимеры. Таким образом, модификацией можно назвать изменение свойств полимеров для получения нового качества или устранения нежелательного качества полимера. Модификация может быть физической и химической. Первая осуществляется путем направленного изменения физической структуры полимеров, вторая связана с проведением химических реакций по различным функциональным группам или активным центрам в макромолекулах. Однако во всех случаях модификация приводит к изменению не только химических, но и физических, и механических свойств полимеров. Именно тесная связь этих свойств, как мы уже знаем, определяет ценные качества полимера в природе, технике и быту.

Химическую модификацию определяют как направленное изменение свойств полимеров введением в состав макромолекул малого количества фрагментов иной природы. *Физическая*, или

*структурная, модификация* – это направленное изменение физических (прежде всего механических) свойств полимеров, осуществляемое преобразованием их надмолекулярной структуры под влиянием физических воздействий. Химическое строение молекул при физической модификации, в отличие от химической, не изменяется. Могут быть и смешанные случаи, так как в результате химических реакций в полимерах изменяется их физическая структура.

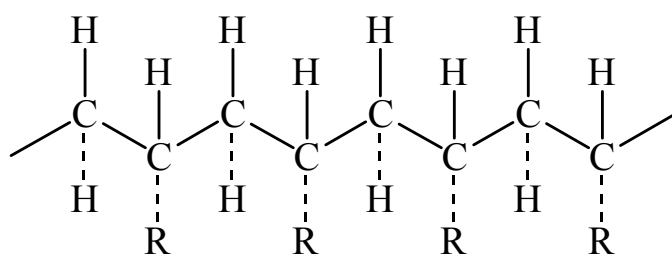
Химические реакции полимеров включают взаимодействие полимерной макромолекулы с низкомолекулярным соединением, взаимодействие между собой функциональных групп внутри одной макромолекулы, взаимодействие друг с другом двух макромолекул, разрушение (распад) макромолекулы на более мелкие образования.

Уже эта простая классификация показывает, что химические реакции полимеров существенно отличаются от реакций низкомолекулярных соединений. Достаточно достоверно установлено, что реакционная способность функциональных групп не меняется в зависимости от того, содержатся ли они в обычных молекулах или в составе макромолекулярной цепи. Если скорость диффузии низкомолекулярного компонента в полимере не является лимитирующим фактором, то скорость химической реакции определяется соударениями реагирующих частиц. Величины энергии активации реакций соответствующих функциональных групп в высокомолекулярных и низкомолекулярных соединениях одинаковы. Это подтверждается рядом реакций гидролиза, ацетилирования и др.

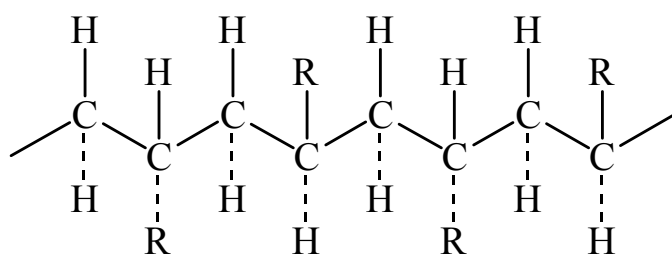
Однако влияние высокомолекулярной природы вещества на протекание реакций все же сказывается. Рассмотрим кратко наиболее важные отличия реакций полимеров от соответствующих реакций низкомолекулярных соединений. Реакционная способность функциональных групп в макромолекуле может измениться, если одна из соседних групп уже прореагировала с каким-либо низкомолекулярным реагентом, а другая – нет, поскольку при этом в цепи возникает инородность. Так, если реагируют низкомолекулярные спирт и кислота, то образуется сложный эфир определенного строения. Если же реагирует, например, полиакриловая кислота с низкомолекулярным спиртом или поливиниловый спирт с низкомолекулярной кислотой, то в каждый момент времени в цепях будут содержаться и сложноэфирные, и непрореагировавшие кислотные или гидроксильные группы в разных соотношениях. Это приведет

к различию свойств продуктов этерификации на разных стадиях реакции, так как реакционная способность соседних функциональных групп может понижаться или повышаться в зависимости от наличия прореагировавшей группы (так называемый «эффект соседа»).

Различная конфигурация расположения звеньев в макромолекулах одного и того же химического строения также может менять скорость химических реакций. Например, скорость кислотного гидролиза изотактического полиметилметакрилата более чем вдвое превышает скорость гидролиза синдиотактического полиметилметакрилата. Это обусловлено разным пространственным расположением сложноэфирных групп этих полимеров: у изотактического полимера они находятся в одной плоскости. Образующаяся при гидролизе карбоксильная группа катализирует гидролиз соседней эфирной группы, так как при этом возникает промежуточное комплексное соединение. В синдиотактическом изомере геометрия расположения сложноэфирных групп не позволяет образоваться такому комплексу:



изотактический полимер



синдиотактический полимер

где R –  $\text{CH}_3$  или  $-\text{COOCH}_3$ .

Большое влияние на скорость химических реакций в полимерах оказывает форма макромолекулы, а также образование вторичных (надмолекулярных) структур при агрегировании макромолекул. При этом может замедляться скорость диффузии низкомолекулярных реагентов, и реакция проходит только по границе раздела отдельных надмолекулярных структур. Если же реакция идет

в растворе полимера, то свернутая или выпрямленная форма макромолекулы соответственно затрудняет либо облегчает вероятность столкновения реагента с функциональными группами макромолекул.

У полимеров могут также осуществляться реакции, которые неизвестны в низкомолекулярной химии. Это, например, разрыв длинных макромолекул на более короткие (деструкция цепи), образование сетки из многих макромолекул, сшитых в разных местах с помощью какого-либо химического вещества или физического воздействия (пространственно-сшитые полимеры).

Если при химических реакциях полимеров не происходит изменения длины макромолекулы, а образуются только новые функциональные группы на той же макромолекуле, то такие превращения называются *полимераналогичными*. Если же длина цепи в результате реакции изменяется, т. е. протекает деструкция, сшивание, разветвление или циклизация цепей, то эти превращения относятся к категории *внутри- или межмолекулярных* взаимодействий, приводящих к образованию более низкомолекулярных или высокомолекулярных, линейных или нелинейных полимеров, а также сшитых (сетчатых) полимеров.

## 2.7. Полимераналогичные и внутримолекулярные превращения

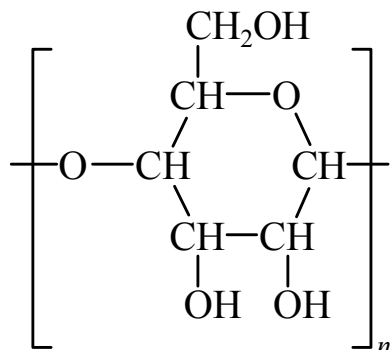
Реакции, приводящие к полимераналогичным превращениям полимеров, широко используются в химии полимеров главным образом для химической модификации природных и синтетических высокомолекулярных соединений.

Широко исследованы эти типы реакций на примере природного полимера – целлюлозы, поскольку они осуществляются при промышленном производстве волокон из модифицированной целлюлозы. Большие успехи достигнуты в данном направлении в работах советского ученого Роговина З. А.

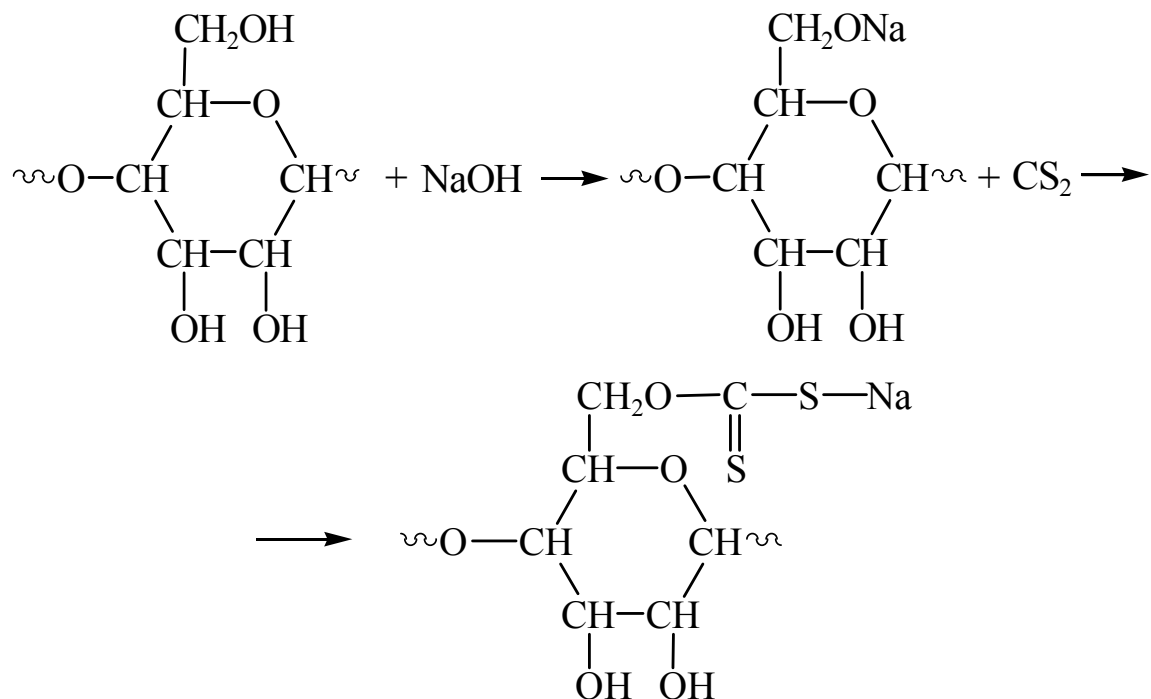
Целлюлоза представляет собой полисахарид, макромолекула которого построена линейно из остатков глюкозы.

Многие реакции модификации целлюлозы протекают гетерогенно, так как она во многих взаимодействиях нерастворима или частично растворима в реакционной среде. Реагент часто вообще

не достигает некоторых гидроксильных групп в молекуле целлюлозы, прочно соединенных водородными связями:



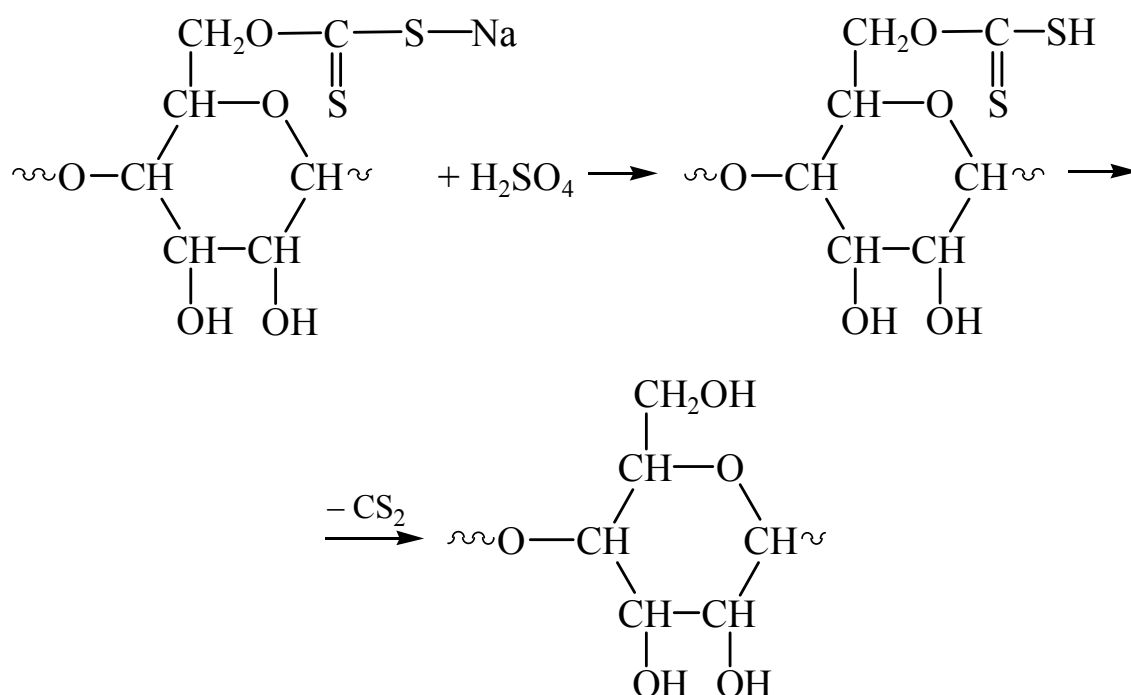
Этими особенностями строения природной целлюлозы, а также ее высокой молекулярной массой (500–600 тыс.) обусловлена необходимость подвергать ее химическому воздействию перед дальнейшей переработкой в волокна, пленки и другие материалы. Перевести целлюлозу в вязкотекучее состояние путем нагревания невозможно, так как еще до этого перехода начинается процесс ее химического разложения. Переработка целлюлозы так называемым вискозным методом основана на последовательных полимераналогичных реакциях:



Эта реакция не охватывает все мономерные звенья макромолекул целлюлозы (приблизительно одна из шести гидроксильных групп образует ксантогенат натрия) вследствие как гетерогенности реакции, так и разной реакционной способности первичного и вторичного

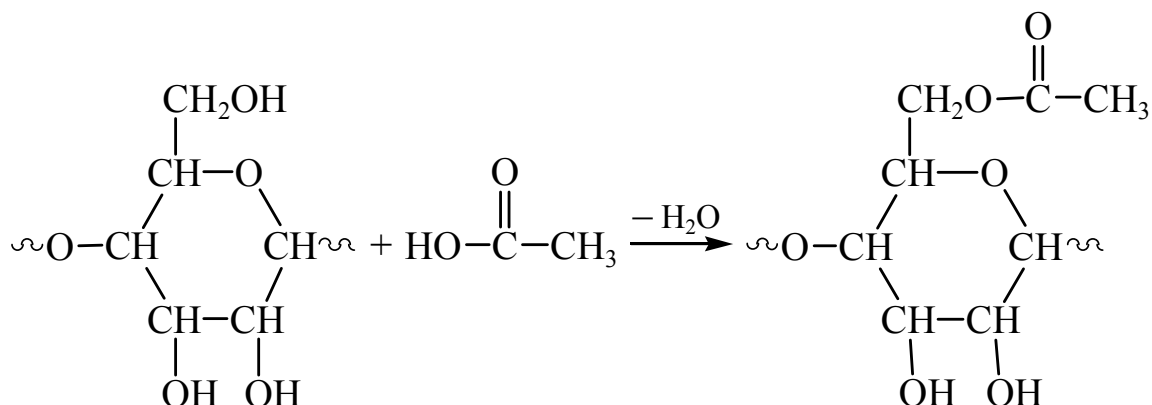


гидроксильных. Однако уже такая степень превращения нарушает регулярность строения целлюлозы, разрушает плотную упаковку ее макромолекул и позволяет перевести их в раствор. Последующий гидролиз ксантогенатов серной кислотой приводит к регенерации целлюлозы из-за неустойчивости и разложения ксантогеновой кислоты:



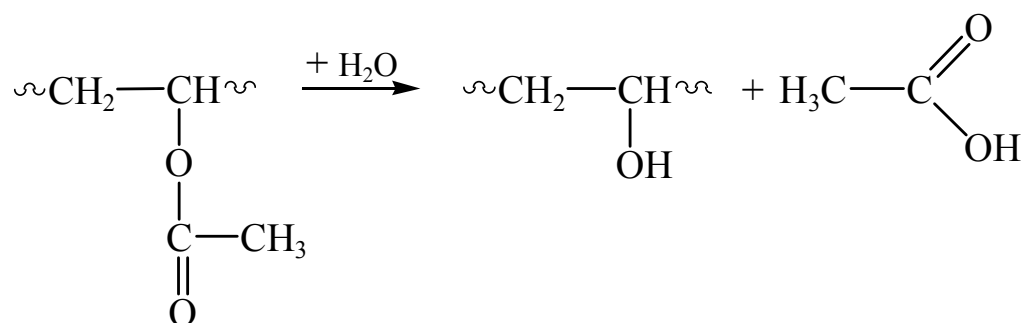
Благодаря потере растворимости целлюлозы в водной среде так получают пленки или волокна из целлюлозы.

Промышленное применение находят также полимераналогичные превращения целлюлозы путем ацетилирования и нитрования. Ацетат целлюлозы получается взаимодействием ее гидроксильных групп с уксусной кислотой в присутствии катализаторов ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{HClO}_4$ ):

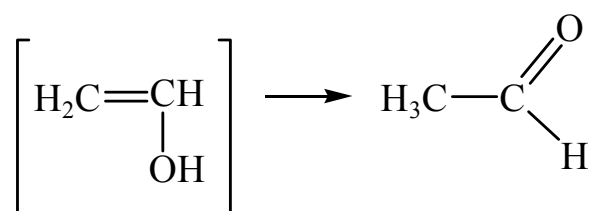


Для смещения равновесия реакции вправо выделяющуюся воду связывают, например, уксусным ангидридом, который затем тоже участвует в реакции ацетилирования. Реакция может пройти до образования триацетата (по всем трем гидроксилам мономерного звена), однако вследствие ее гетерогенности образуется смесь моно-, ди- и триацетатов целлюлозы. Для получения более композиционно-однородных продуктов проводят гидролиз триацетата, используя различную реакционную способность первичных и вторичных гидроксильных групп. При гидролизе сложноэфирная группа первичного гидроксила более реакционноспособна, что ведет к получению диацетата целлюлозы.

Иногда полимераналогичные превращения являются единственным методом получения желаемого полимера. Например, при гидролизе поливинилацетата образуется поливиниловый спирт:

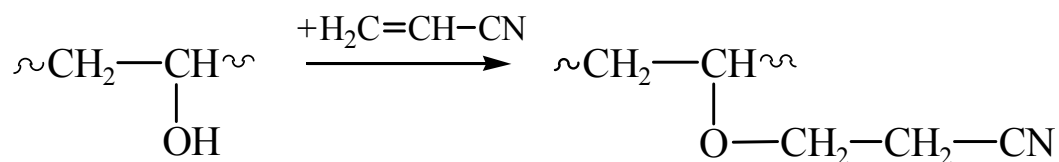


Как известно, виниловый спирт не существует в свободном виде, а сразу превращается в уксусный альдегид:

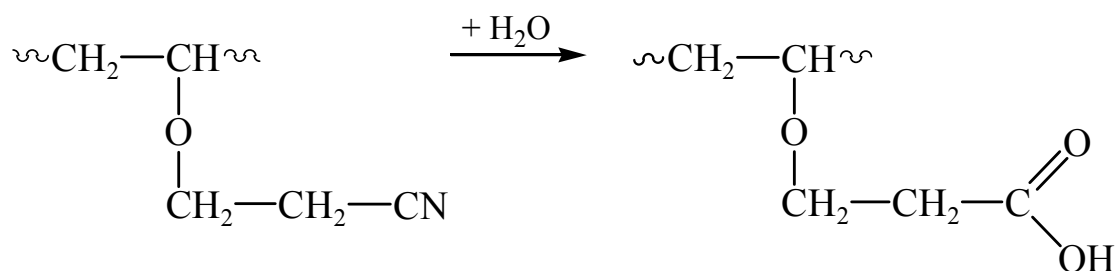


поэтому полимеризацией мономера поливиниловый спирт синтезировать нельзя.

Другой пример полимераналогичной реакции – получение цианэтиловых эфиров поливинилового спирта с целью повышения его стойкости к воде:

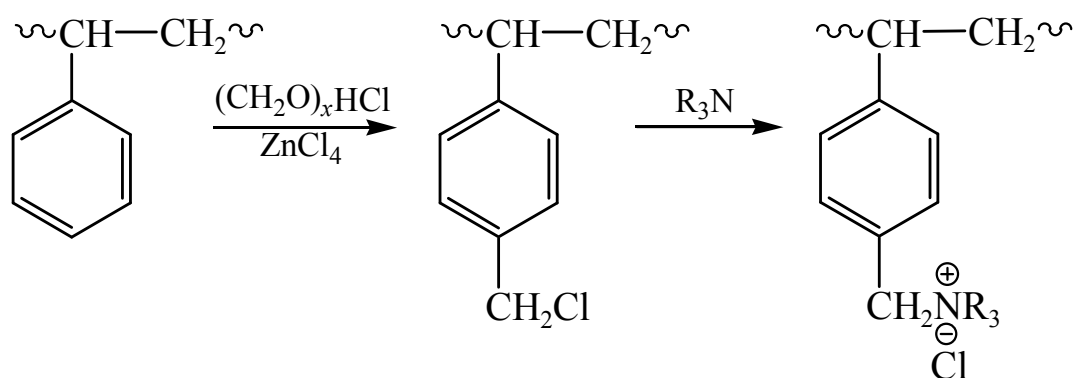


Эти эфиры при гидролизе дают полимерные кислоты:

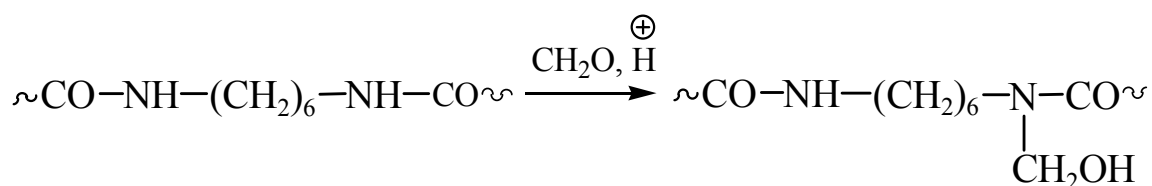


Таким образом, серией полимераналогичных превращений из одного полимера можно получить ряд ценных продуктов.

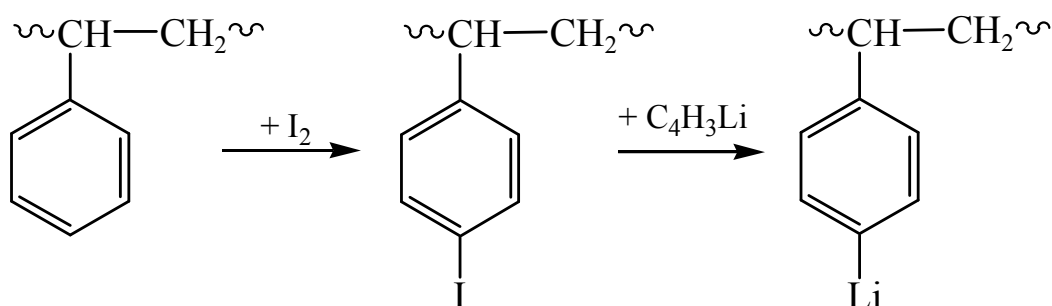
Реакция хлорметилирования полистирола или сополимера стирола и дивинилбензола используется для получения анионитов:



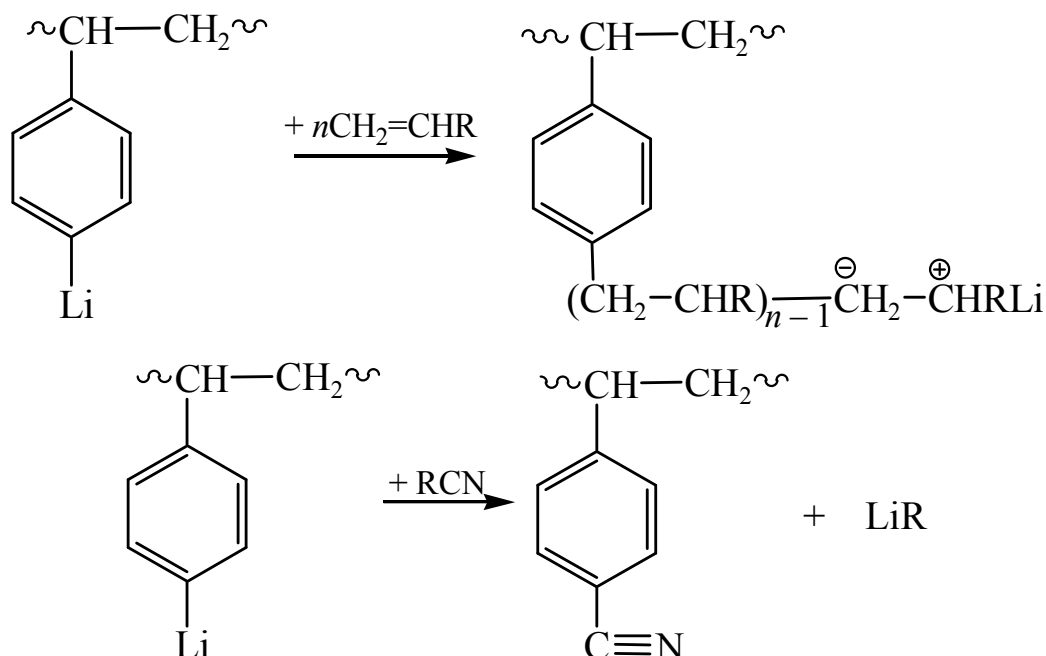
Обработка полиамидов формальдегидом приводит к увеличению их растворимости, облегчению перерабатываемости:



Можно увеличить также реакционную способность промышленных полимеров, не имеющих функциональных групп, путем введения в их структуру атомов металлов (так называемое металлизирование полимеров):

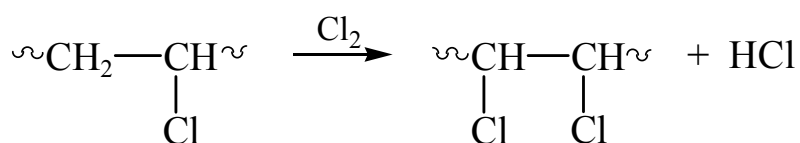


Наличие связи C–Li в полистироле позволяет проводить затем прививку на него другого мономера (образование привитого сополимера) или вводить химически активные функциональные группы:

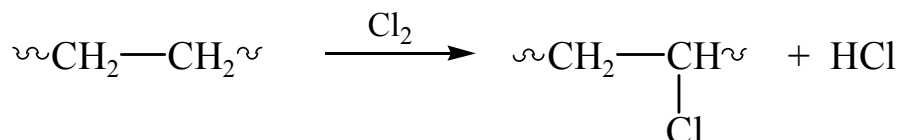


и т. д.

Весьма распространены реакции хлорирования различных промышленных углеводородных полимеров. Так, частичное хлорирование поливинилхлорида улучшает его растворимость вследствие нарушения регулярности структуры, что используется для получения волокна «хлорин»:

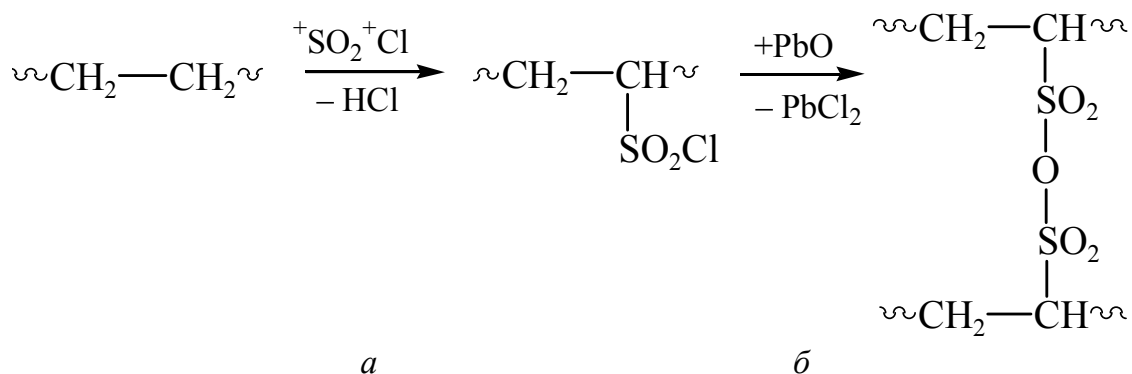


Хлорирование полиэтилена также позволяет нарушить регулярность строения его цепной молекулы путем частичного разрушения кристаллических структур полиэтилена, что придает ему высокоэластические свойства при сохранении химической стойкости, характерной для полиэтилена:



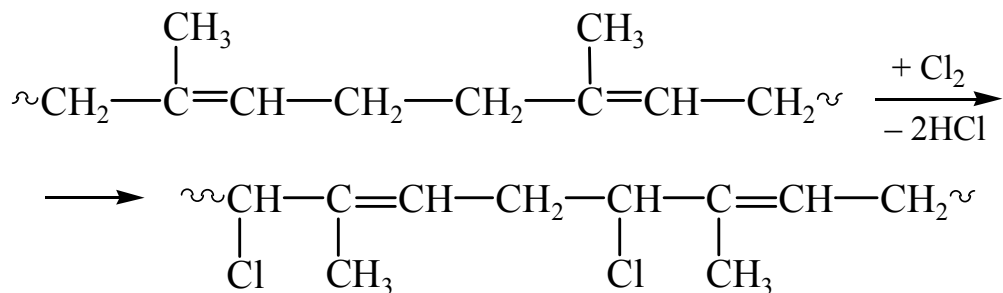
Реакция идет по типу галогенирования насыщенных углеводородов.

Сульфохлорирование полиэтилена позволяет получать из него эластичный продукт со свойствами каучука, который можно затем обрабатывать оксидами металлов для повышения прочности и теплостойкости:

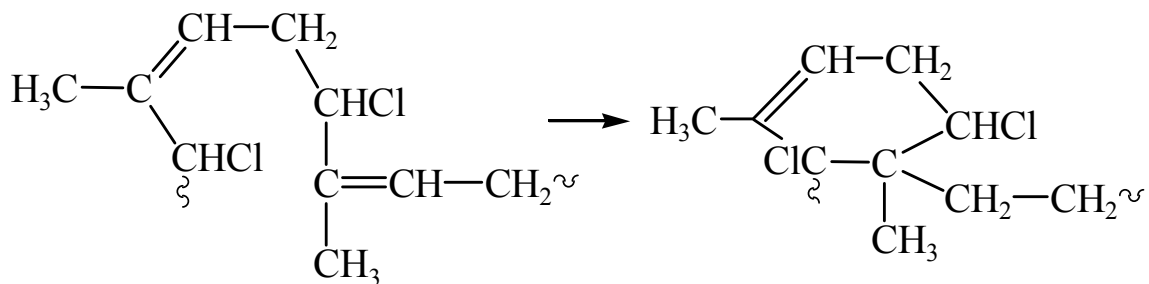


Полимераналогичное превращение (а) далее позволяет провести межмолекулярную реакцию (б) сшивания для улучшения свойств полимера.

Хлорирование ненасыщенных эластомеров (например, натурального каучука) дает возможность повысить их химическую стойкость и адгезию к металлическим поверхностям. Взаимодействие полиизопрена с хлором сопровождается образованием циклов в макромолекулах:

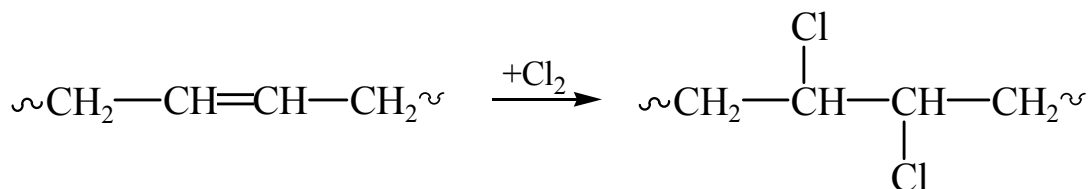


После связывания 34–35% хлора начинается образование циклов:



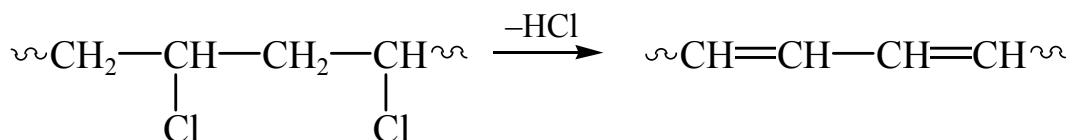
Далее происходит присоединение хлора в цикле и в цепи с образованием конечного хлорида каучука, содержащего четыре атома хлора на одно мономерное звено полиизопрена. Здесь

полимераналогичное превращение сопровождается внутримолекулярной реакцией циклизации. К полибутадиеновому каучуку присоединяется хлор по двойной связи:



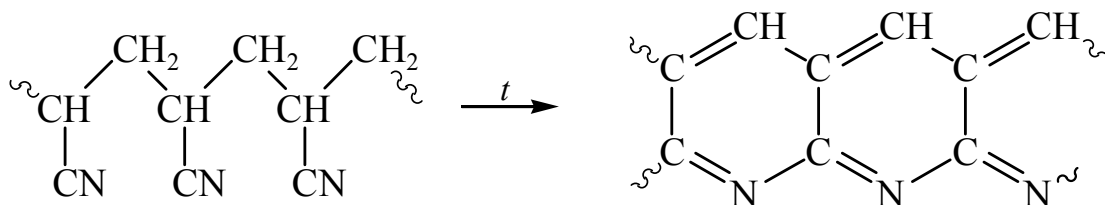
Ненасыщенные полимеры могут присоединять HCl, меркаптаны и другие соединения, причем продукты присоединения обладают ценными свойствами (пленкообразование и др.).

При отщеплении хлористого водорода от поливинилхлорида получают поливинилены – полимеры с системами сопряженных связей, обладающие полупроводниковыми и магнитными свойствами



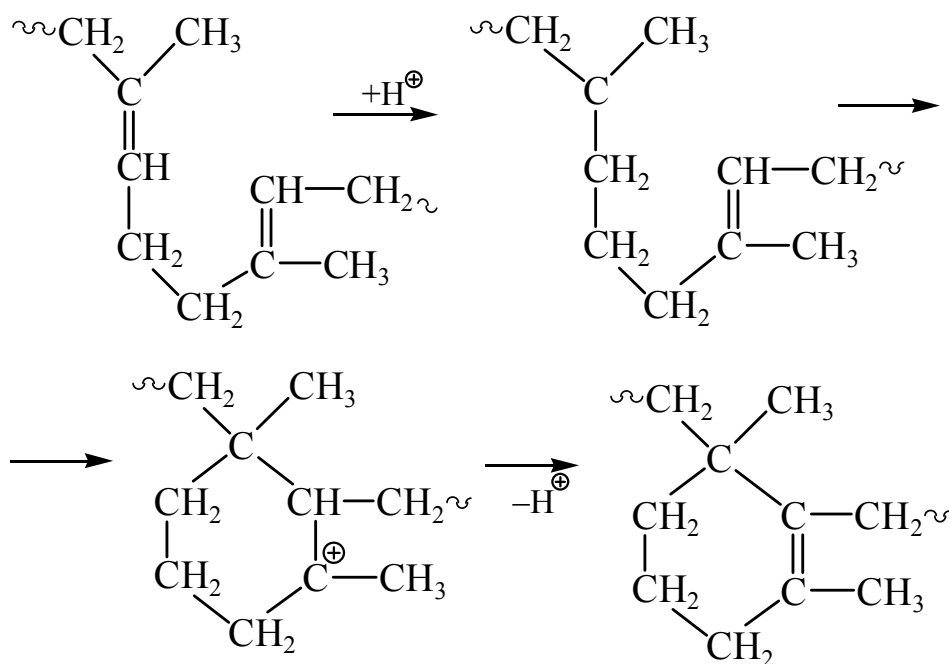
и способные окрашиваться при тепловой обработке, что можно использовать для получения фотоснимков на полимерных пленках, покрытиях и пр. Выделение HCl происходит за счет взаимодействия внутри одной макромолекулы, и поэтому данная реакция тоже относится к внутримолекулярным типам химических превращений полимеров.

Внутримолекулярные превращения, как мы видели, могут сопровождаться образованием циклов, что приводит к изменению структуры, а часто и длины макромолекул. Так, теплостойкий полимер с полупроводниковыми свойствами образуется при нагревании полиакрилонитрила при 200°C:



Полученный циклический полимер с сопряженными связями применяют для производства волокон и пленок, устойчивых до 800°C. Поскольку этот полимер окрашен в черный цвет, его называют «черным орлоном».

При нагревании диеновых эластомеров в присутствии кислот или хлоридов металлов переменной валентности протекает внутримолекулярная циклизация с образованием шестичленных колец. При этом эластичный полимер теряет свое основное качество и становится твердым и хрупким:



Как видно, атака участка цепи полиизопрена протоном приводит к образованию карбониевого иона вначале в линейной цепи, а затем в цикле благодаря реакции карбокатиона с соседней двойной связью внутри цепи. Потом двойная связь в цикле восстанавливается, а протон регенерируется и участвует в дальнейших реакциях циклизации. Получающийся циклокаучук используют для изготовления быстросохнущих типографских красок и покрытий. Реакция циклизации сопровождается деструкцией макромолекул.

Деструкция полимеров, приводящая к резкому ухудшению их механических свойств, и связанные с этим проблемы защиты полимерных молекул будут рассмотрены отдельно.

## 2.8. Межмолекулярные реакции полимеров

Межмолекулярные реакции полимеров, т. е. образование сетчатых («сшитых») структур, имеют также большое техническое значение. По характеру изменений свойств исходных полимеров они резко

отличаются от полимераналогичных превращений. В последних, как мы видели, сильно изменяется химическая природа функциональных групп в макромолекулах, однако сами макромолекулы остаются самостоятельно существующими структурными элементами полимера. Полимер не теряет способности к растворению, переходу в вязкотекучее состояние при повышении температуры (если при этом еще не происходит его химическое разложение). Иными словами, физико-механические изменения после полимераналогичных превращений могут быть описаны на основе знания поведения отдельных макромолекул или их агрегатов. Межмолекулярные реакции принципиально меняют характер поведения макромолекул полимера. Они могут происходить как при химическом взаимодействии функциональных групп разных макромолекул друг с другом, так и при взаимодействии низкомолекулярных веществ одновременно с двумя, тремя или более макромолекулами полимера. В результате исходные макромолекулы оказываются химически связанными друг с другом, или сшитыми, и образуется единая трехмерная сетчатая структура полимера. При этом, как правило, резко повышаются прочностные и динамические свойства полимера, теряется способность к растворению. Утрачивает смысл и само понятие макромолекулы, так как теперь свойства полимера могут быть описаны с помощью свойств отрезков макромолекул между узлами образовавшейся сетчатой структуры. Схематично реакцию образования сшитого полимера можно представить следующим образом (рис. 17):

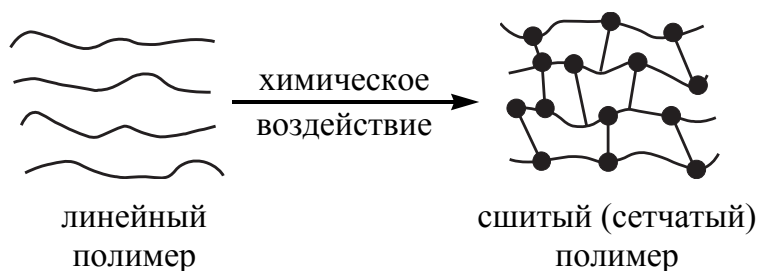


Рис. 17. Схема образования сшитого полимера

Химические связи, возникающие между исходными макромолекулами, называются *поперечными*. Звенья макромолекул, участвующие в образовании поперечных связей, — *узлами сетки*. Участки одной макромолекулы между двумя соседними сшитыми



звеньями называются *отрезками цепей* между узлами сетки или *цепями сетки*. Как видно из схемы, концы макромолекул, ограниченные только одним сшитым звеном, отличаются от отрезков цепей внутри сетки, ограниченных двумя сшитыми звеньями. Первые называются *свободными концами*. При механических воздействиях на сетку напряжения распределяются между отрезками цепей, а свободные концы не несут нагрузки и составляют так называемую неактивную часть сетки.

В сшитом полимере понятием «молекулярная масса» обозначают величину молекулярной массы отрезка макромолекулы между сшитыми звеньями или узлами сетки. Если сшивание макромолекул протекает статистически (в результате, например, действия на полимер ионизирующих излучений или растворимых низкомолекулярных соединений, реагирующих по случайному закону с химически активными группами макромолекулы), то принимают, что средняя молекулярная масса отрезка является величиной постоянной для данной степени сшивания либо для данной плотности сетки. Зная исходную среднюю молекулярную массу полимера ( $M_0$ ) и молекулярную массу отрезка цепи после сшивания ( $M_c$ ), можно рассчитать индекс сшивания ( $\gamma$ ), который является характеристикой степени сшивания полимера:

$$\gamma = M_0 / M_c,$$

так как определяет число сшитых звеньев на одной исходной макромолекуле полимера.

Число отрезков цепей в единице объема сшитого полимера ( $N_c$ ) равно удвоенному числу сшивок ( $2\nu$ ) или числу поперечных связей ( $\nu$ ) в единице объема за вычетом числа исходных макромолекул в единице объема полимера ( $b$ ):

$$N_c = 2\nu - b.$$

Но каждая макромолекула после сшивания вносит в структуру сетки два свободных конца ( $b_1$ ), т. е.  $b_1 = 2b$ . Следовательно,  $N_c = 2\nu - (b_1 / 2)$ . Для оптимально сшитых структур число поперечных связей велико по сравнению с числом исходных макромолекул, т. е. каждая макромолекула содержит большое количество сшитых звеньев и  $N_c \geq (b_1 / 2)$ . Тогда  $N_c = 2\nu$ , т. е. число цепей равно числу узлов сетки. Чем больше число цепей сетки, тем более твердым

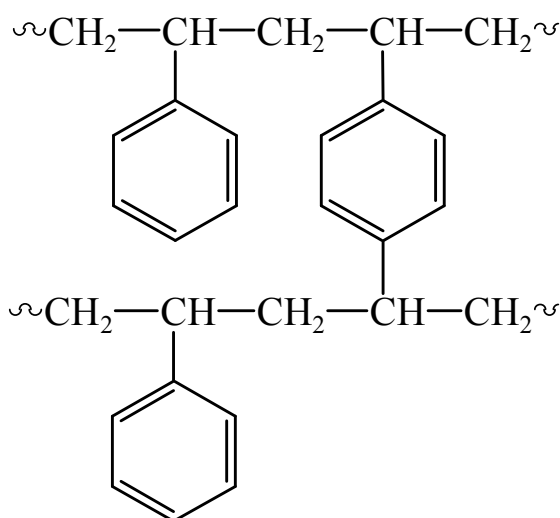
и жестким становится полимер, тем более он термостоек и, как правило, прочен.

Существует несколько основных способов получения сетчатых полимеров.

1. Проведение химической реакции между двумя (или более) различными функциональными концевыми группами, присоединенными к цепи небольшой молекулярной массы. В результате формируется частая сетка с короткими цепями между узлами сшивки.

2. Химическое связывание высокомолекулярных соединений по концевым группам с помощью низкомолекулярного сшивающего агента. В результате формируется редкая сетка с протяженными линейными фрагментами между узлами сшивки.

3. Образование сетки за счет сополимеризации двух- и полифункциональных мономеров. Примером такой сетки является система стирол – дивинилбензол:

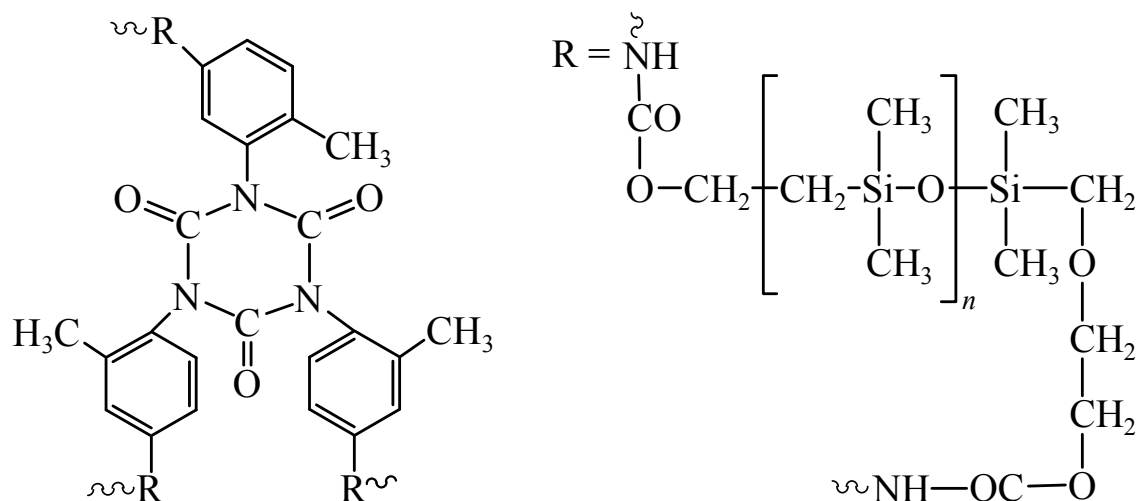


4. Вулканизация полимерных цепей путем вовлечения в реакцию функциональных групп, расположенных вдоль основной цепи. Реакция проводится либо при использовании низкомолекулярного сшивающего агента, либо за счет радиации и других типов воздействия на функциональные группы.

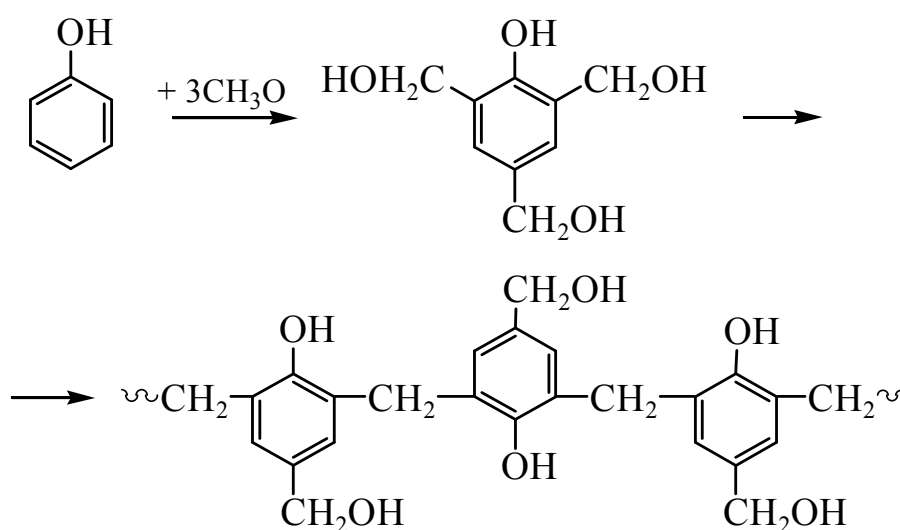
5. Образование сеток за счет реакции двух (или более) разнородных полимеров по функциональным группам, расположенным вдоль цепи каждого из полимеров (т. е. в повторяющихся звеньях, а не по концам).

6. Синтез полимерных сеток с помощью реакции полицикло-тримеризации. Для этого используются олигомеры с концевыми

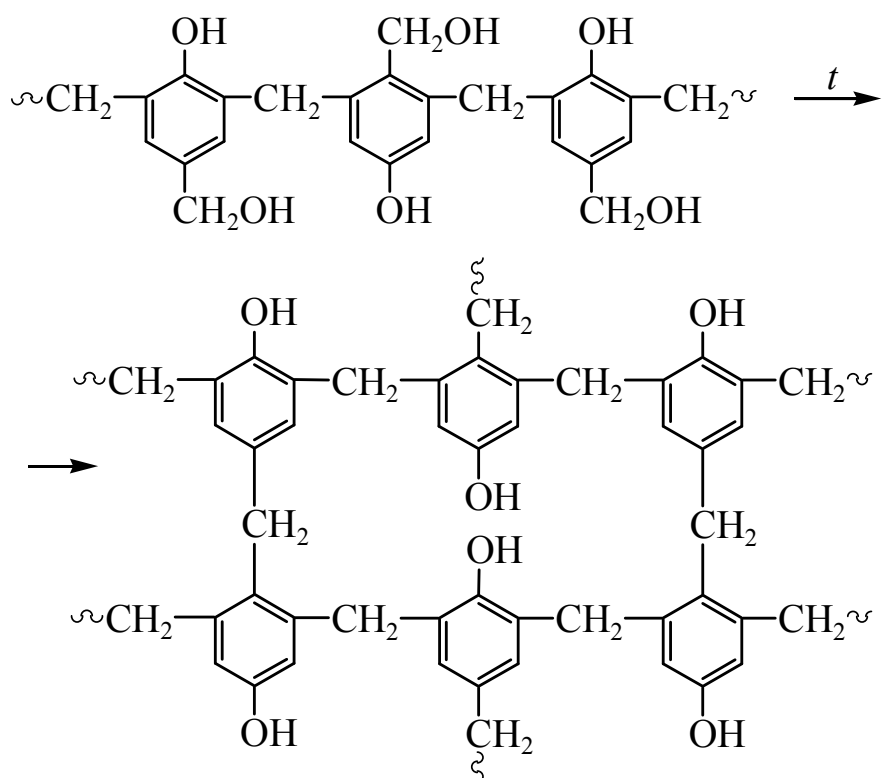
группами, способными к образованию циклов в ходе реакции. Например, тримеризация бифункциональных олигомеров (или мономеров), содержащих цианатные концевые группы:



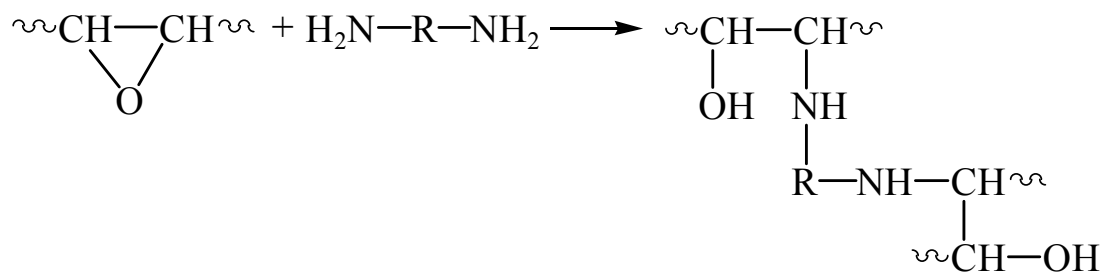
Рассмотрим теперь примеры химических реакций, приводящих к сшиванию полимеров. Одним из давно известных процессов образования сшитых структур является трехмерная конденсация фенола с формальдегидом. Это пример реакции, в которой сшитый полимер образуется в процессе получения самого полимера по реакции поликонденсации. При избытке формальдегида в смеси его с фенолом (щелочной катализатор) вначале получают линейные молекулы резола:



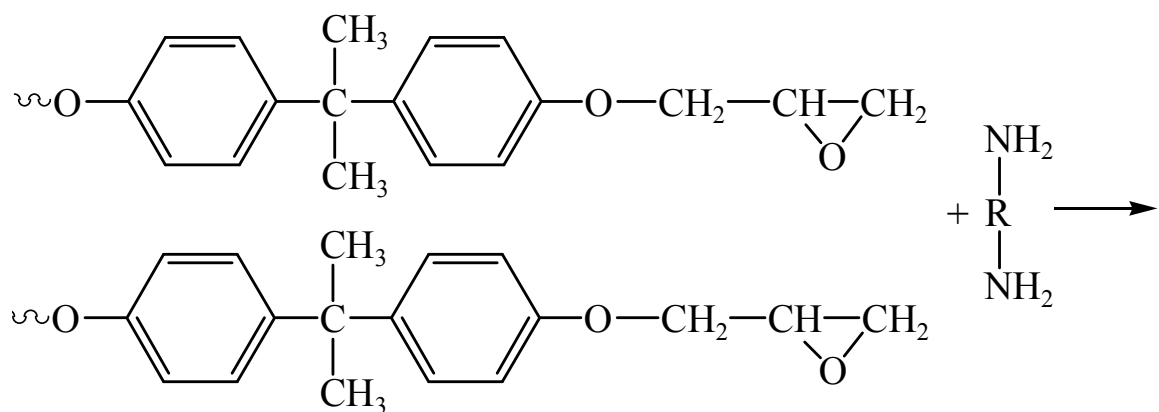
При дальнейшем нагревании эти молекулы реагируют друг с другом за счет метилольных групп в пара-положении бензольного ядра с образованием сшитого пространственного полимера (резит):

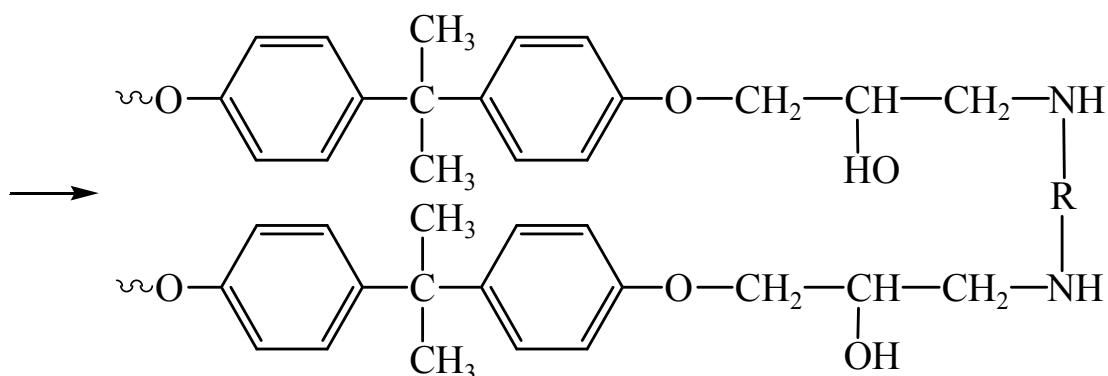


Такой процесс «отверждения» термореактивных смол приводит к образованию жестких, прочных, химически стойких полимеров, которые применяются в виде лаковых покрытий, клеев, для образования единой структуры с различными наполнителями и др.:



Классический пример «сшитого» полимера – отвержденные эпоксидные смолы:





В первом примере реакция сшивания протекала за счет взаимодействия функциональных групп линейных молекул полимера, во втором для сшивания применено низкомолекулярное вещество с двумя функциональными группами, реагирующими с функциональными группами линейных макромолекул полимера. Таких примеров можно привести много, но суть их будет сводиться к протеканию реакций между молекулами полимера и образованию единой сетчатой структуры, в которой всю массу сшитого полимера можно рассматривать как одну гигантскую макромолекулу.

Сейчас установлено, что структурированные полимеры типа фенолоформальдегидных и эпоксидных смол вовсе не образуют правильную пространственную сетку с последовательным чередованием звеньев и сшивок. Блок такого пространственно-структурированного полимера часто построен из глобул, образующихся уже в процессе синтеза смол. Возникающие на первой стадии синтеза глобулярные образования растворяют мономер, и дальнейший процесс конденсации состоит в наращивании размеров глобул. На конечной стадии процесса глобулы содержат большое количество макромолекул. Это не мешает последующей химической связи между отдельными скрученными цепями.

Эпоксидные смолы широко используются в качестве пленкообразующих материалов в двухкомпонентных лакокрасочных материалах, в качестве клеев, а также связующих для стеклопластиков и др.

Сшивание макромолекул можно осуществлять также путем физических воздействий, приводящих к образованию активных центров (радикалов или ионов) на макромолекулах. Например, при облучении ультрафиолетовым светом или при действии  $\gamma$ -лучей на насыщенные и ненасыщенные полимеры образуются свободные радикалы внутри макромолекул. Эти радикалы реагируют друг с другом или с двойными связями других макромолекул, что приводит

к возникновению поперечных связей и образованию сетчатой структуры. Механизм этих реакций подобен рассмотренному выше случаю пероксидной вулканизации каучуков.

Химическая природа, концентрация и распределение поперечных химических связей в структуре сшитых полимеров оказывают большое влияние на их механические и химические свойства, а следовательно, и на долговечность и надежность в эксплуатации соответствующих изделий из таких полимеров. На примере эластомеров в работах школы советского ученого Догадкина Б. А. изучены закономерности вулканизации и структуры сшитых каучуков в связи с их свойствами. Детальное рассмотрение влияния состава и структуры сетчатых полимеров на их свойства представляет собой сравнительно новую и быстро развивающуюся область химии и физики полимеров и выходит за рамки настоящего пособия. Здесь следует только указать, что практически все виды полимеров могут быть подвергнуты сшиванию (радиационное сшивание полиэтилена и каучуков, образование сеток в полиуретанах, дубление кожи и др.), но свойства сшитых полимеров изучены еще недостаточно, особенно волокон и пленкообразующих полимеров.

Возможны и другие пути получения полимерных сеток. Относительно новым типом полимеров являются «интерполимеры», под которыми подразумевают систему, построенную из двух (или более) разнородных по химическому строению макромолекул, химически связанных между собой за счет функциональных групп, расположенных в повторяющихся звеньях каждой макромолекулы. Схематически это показано на рис. 18.

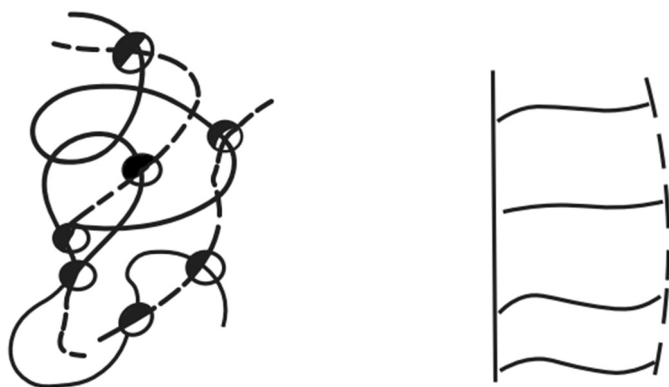
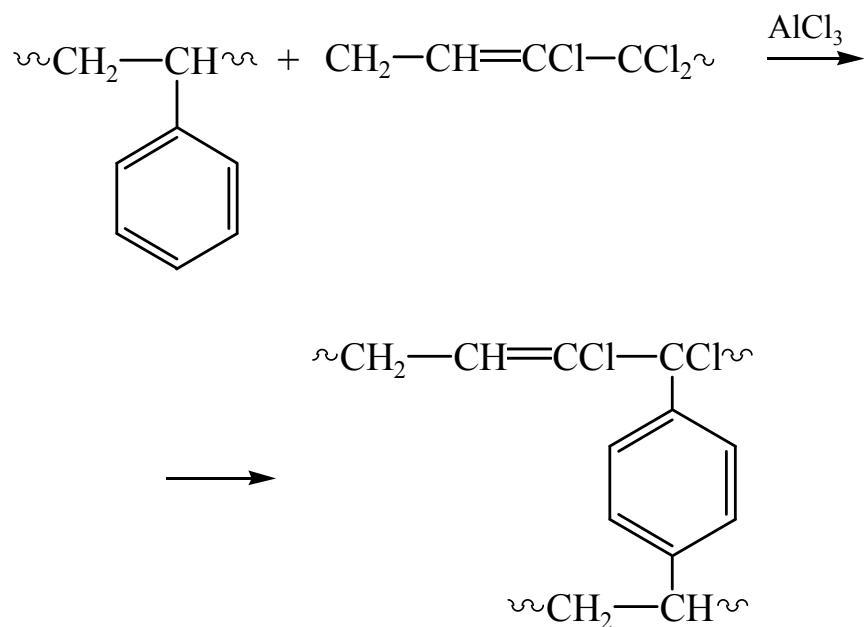


Рис. 18. Схематическое изображение макромолекулы интерполимера

Конкретный пример такой системы – продукт взаимодействия полистирола с политрихлорбутадиеном:



Получение интерполимеров позволяет открывать возможности модификации структуры и свойств полимеров.

## Глава 3

---

# ФИЗИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ПОЛИМЕРОВ ПРИ НАНЕСЕНИИ ПОКРЫТИЙ

---

### 3.1. Общие сведения о растворах полимеров

При внесении в растворитель некристаллического (аморфный) и несшитого полимера, например пленкообразователя, применяемого в физически высыхающих покрытиях (т. е. только за счет испарения растворителя), молекулы растворителя начинают медленно диффундировать внутрь полимера и сольватировать полимерные молекулы. Это приведет к увеличению объема образца полимера и снижению его механической прочности, так как межмолекулярные силы притяжения, ответственные за когезию, постепенно заменяются на силы притяжения между цепями полимера и молекулами растворителя. Такой процесс называют *набуханием*.

В случае достаточно большой растворяющей силы растворителя набухание продолжается вплоть до образования раствора. Таким образом, растворение некристаллического полимера протекает равномерно как непрерывное набухание без отчетливого фазового изменения; отсутствует четкая граница между набухшим и растворенным состояниями. При обратном процессе – испарении растворителя из полимерного раствора – полимер не выделяется в виде осадка, свободного от растворителя, как, например, в случае соли; вместо этого имеет место непрерывный переход от раствора к полимеру без растворителя.

Исключение из этого правила наблюдается в случае использования смеси растворителей, один из которых обладает высокой, а другой – низкой растворяющей способностью. Тогда при ухудшении растворяющей способности смеси либо из-за дальнейшего добавления нерастворителя (также называемого разбавителем), либо ввиду более быстрого испарения первого хорошего растворителя может произойти



выпадение полимера из раствора, т. е. образование прерывной или многофазной системы. Подобное нежелательное явление может случиться, например, в пленке по мере высыхания покрытия в том случае, если состав растворителей был выбран неправильно.

В растворе полимерные молекулы находятся в форме диффузных «гелевых клубков» за счет взаимопроникновения с растворителем. Сольватирующая часть растворителя, прочно связанная с полимерными цепями за счет межмолекулярных сил притяжения, называется *связанным растворителем*, оставшаяся в растворе часть растворителя называется *свободным растворителем*. При больших молекулярных массах потребность в сольватирующем (связанном) растворителе может быть значительной. Так, даже 5%-ный раствор полиметилметакрилата со средней молекулярной массой 500 000 г/моль в ацетоне по-прежнему не содержит свободного растворителя, и гелевые клубки могут достигнуть диаметра вплоть до 100 нм.

По этой причине растворы полимеров представляют собой особый вид коллоидных растворов, известный как *молекулярные коллоиды* (по определению размер частиц в коллоидных системах находится в пределах между 10 и 100 нм). Строго говоря, истинные (молекулярно-дисперсные) растворы полимеров не относятся к коллоидам.

Различие между свободным и связанным растворителем важно в технологии покрытий: связанный растворитель испаряется из покрытия намного медленнее, чем свободный, и его наличием обусловлено явление, известное как удерживание растворителя в пленке.

### 3.1.1. Растворимость и параметры растворимости

Попытки предсказать растворимость полимеров (и других веществ) в определенных растворителях исходя из их физико-химических свойств привели к понятию «параметра растворимости». Под ним понимается следующее.

Предположим, что определенное количество вещества, например растворителя, полностью испарилось. Количество энергии, израсходованной в этом процессе, равно энергии, необходимой на полное отделение всех молекул друг от друга и направленной на преодоление сил их молекулярного притяжения. Это количество энергии называется энергией когезии  $E_c$ , что то же самое, что и энергия испарения  $\Delta_v U$ . Если разделить энергию когезии на объем

вещества  $V$ , получим плотность энергии когезии. Корень квадратный из плотности энергии когезии называется *параметром растворимости*  $\delta$  по определению Гильдебрандта:

$$\delta = \sqrt{\frac{E_c}{V}}. \quad (3)$$

Теоретически два вещества полностью гомогенно смешиваются, если их параметры растворимости примерно одинаковы.

Уравнение Гиббса – Гельмгольца для процесса растворения выглядит так:

$$\Delta_d G = \Delta_d H - T \Delta_d S, \quad (4)$$

где  $\Delta_d G$  – свободная энтальпия растворения;  $\Delta_d H$  – энтальпия растворения;  $\Delta_d S$  – энтропия растворения;  $T$  – абсолютная температура.

Чем меньше значение  $\Delta_d G$ , тем больше движущая сила процесса растворения. Если не учитывать  $\Delta_d S$  как неточно известную, но постоянную величину, то получим, что чем меньше значение  $\Delta_d H$ , тем меньше значение  $\Delta_d G$ .

Давайте рассмотрим процесс растворения вещества В в растворителе А. В процессе растворения межмолекулярные взаимодействия между молекулами А и между молекулами В заменяются на взаимодействия А и В, как показано ниже:



Изменения соответствующих энергий взаимодействия (энергий когезии) дает следующее выражение:

$$\frac{\Delta_d H}{V_d} = \text{const} \left[ \left( \frac{E_c}{V} \right)_A + \left( \frac{E_c}{V} \right)_B - 2 \left( \frac{E_c}{V} \right)_{AB} \right], \quad (5)$$

$V_d$  – объем раствора, а  $(E_c / V)$  – плотность энергии когезии. Величину  $(E_c / V)_{AB}$  можно приблизительно рассчитать как среднее геометрическое:

$$\left( \frac{E_c}{V} \right)_{AB} = \sqrt{\left( \frac{E_c}{V} \right)_A \left( \frac{E_c}{V} \right)_B} = \sqrt{\left( \frac{E_c}{V} \right)_A} \sqrt{\left( \frac{E_c}{V} \right)_B}. \quad (6)$$

Тогда получим

$$\frac{\Delta_d H}{V_d} = \text{const} \left[ \sqrt{\left( \frac{E_c}{V} \right)_A} \sqrt{\left( \frac{E_c}{V} \right)_B} \right]^2 = \text{const} (\delta_A - \delta_B)^2. \quad (7)$$

Поскольку величина перед скобками положительна, то чем ближе друг к другу  $\delta_A$  и  $\delta_B$ , тем меньше значение  $\Delta_d H$ , а значит и  $\Delta_d G$ .

Для полимерных растворов величина различия в параметрах растворимости, выше которой полное смешение (совместимость) больше не происходит, составляет примерно  $6 \text{ (Дж/см}^3)^{1/2}$ .

### 3.1.2. Трехмерный параметр растворимости

К сожалению, описанный выше одномерный параметр растворимости часто приводит к ошибочным заключениям (табл. 1).

Таблица 1

#### Примеры несостоятельности одномерного параметра растворимости

Полимер	Растворитель	$\Delta\delta, \text{ (Дж/см}^3)^{1/2}$	Растворимость
Поливинилхлорид	Хлороформ	1,6	Плохая
Полиэтилентерефталат (кристаллический)	Ацетон	1,8	Плохая
Полистирол	Н-гептан	2,9	Умеренная
Поливинилацетат	Метанол	9,8	Хорошая
Полиметилфенилсилоксан	Метанол	11,2	Хорошая

Хансен ввел усовершенствованный трехмерный параметр растворимости, который состоит из параметра для дисперсионных сил ( $\delta_D$ ), параметра ( $\delta_P$ ) для полярных сил и параметра ( $\delta_H$ ) для водородных связей и определяется по формуле

$$\delta = \sqrt{\delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2}. \quad (8)$$

В табл. 2 приведены параметры Хансена для некоторых растворителей и полимеров. Величины параметров, представленные в данной таблице, свидетельствуют о следующем.

В случае растворителей величины дисперсионного параметра изменяются очень незначительно; только у ароматического толуола с делокализованной  $\pi$ -электронной системой он имеет довольно высокое значение. Как можно было ожидать, величины полярного параметра возрастают при переходе от гексана к воде; у кетонов он выше, чем у сложных эфиров. Способность к образованию водородных связей, естественно, самая низкая у углеводов, средняя – у полярных апротонных сложных эфиров и кетонов и максимальная – у протонсодержащих спиртов, а особенно у воды.

Таблица 2

**Параметры растворимости для некоторых растворителей и полимеров**  
(Дж/см<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>

Вещество	$\delta_D$	$\delta_P$	$\delta_H$	$\delta$
Н-Гексан	14,9	0	0	14,9
Толуол	18,0	1,4	2,0	18,2
Метилизобутилкетон	15,3	6,1	4,1	17,0
Бутилацетат	15,8	3,7	6,3	17,4
Изобутанол	15,3	5,7	15,8	22,7
Вода	14,3	16,3	42,6	47,8
Углеводородная смола	17,6	1,2	3,6	18,0
Жирная алкидная смола	20,4	3,4	4,6	21,2
Полиметилметакрилат	8,6	10,5	7,5	22,6
Гексаметоксиметилмеламин (ГМММ)	20,4	8,5	10,6	24,5
Эпоксидная смола	20,4	12,0	11,5	26,3

Величины параметров растворимости полимеров труднее объяснить, чем растворителей. Однако и в этом случае основное значение имеют полярность, поляризуемость (способность к смещению связывающих электронов под влиянием соседних дипольных молекул или ионов) и протонодонорный эффект (ОН- или NH-связи).

Полезно рассмотреть параметр Хансена как состоящий из трех векторных величин  $\delta_D$ ,  $\delta_P$  и  $\delta_H$ ; согласно приведенной выше формуле,  $\delta$  представляет собой векторную сумму этих трех векторов (рис. 19).

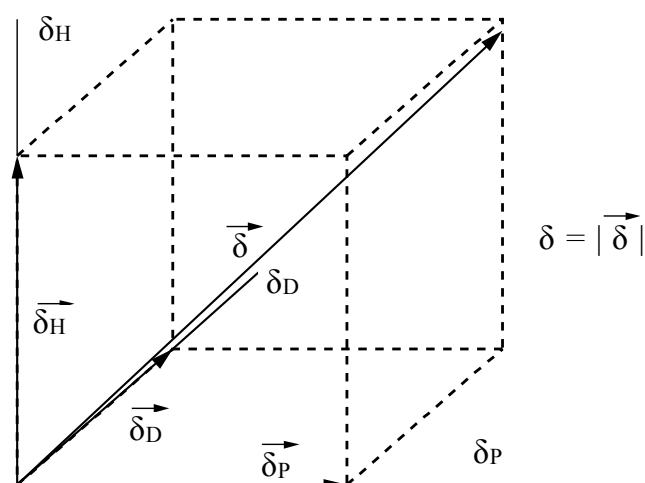


Рис. 19. Параметры растворимости в виде векторов  
в трехмерной системе по Хансену

Разницу в параметрах растворимости двух веществ, например растворителя (S) и полимера (P), находим по правилам векторной алгебры согласно следующему уравнению:

$$\Delta\delta = \sqrt{[\delta_D(L) - \delta_D(P)]^2 + [\delta_P(L) - \delta_P(P)]^2 + [\delta_H(L) - \delta_H(P)]^2}. \quad (9)$$

**Пример.**

Параметры Хансена в  $(\text{Дж}/\text{см}^3)^{1/2}$  для поливинилхлорида:

$$\delta_D = 18,1; \delta_P = 10,0; \delta_H = 3,1.$$

Параметры Хансена в  $(\text{Дж}/\text{см}^3)^{1/2}$  для хлороформа:

$$\delta_D = 17,8; \delta_P = 2,5; \delta_H = 6,1.$$

$$\Delta\delta = \sqrt{(18,1 - 17,8)^2 + (10,0 - 2,5)^2 + (3,1 - 6,1)^2} = 8,1 (\text{Дж}/\text{см}^3)^{1/2}.$$

Видно, что в данном случае трехмерный параметр растворимости гораздо лучше одномерного предсказывает плохую растворимость.

К сожалению, и трехмерный параметр растворимости не всегда правильно предсказывает растворимость. Особенно это заметно тогда, когда фиксированная, обычно пригодная, разница в значениях общего параметра применяется для граничного случая растворим / нерастворим. При этом более надежны эмпирически определенные **диаграммы параметров растворимости**.

Диаграмма параметра растворимости для полимера или пленкообразователя представляет собой просто связующую область в зоне трехмерного параметра растворимости со следующей характеристикой: все растворители (или смесь растворителей), чьи триплеты параметров растворимости попадают внутрь указанной области, будут растворять полимер, а все растворители, чьи триплеты параметров лежат за пределами этой области, не будут растворять полимер. На рис. 20 продемонстрирован двухмерный вариант диаграммы параметра растворимости.

Определить параметры растворимости **смесей растворителей** обычно сложно. Даже для бинарных смесей не существует простой расчетной формулы, которая была бы хорошо обоснована физико-химически. Простые расчеты средних значений, учитывающие

объемное содержание  $\Theta$  компонентов А и В, проводятся по следующим формулам:

$$\delta_D = \Theta_A \delta_D(A) + \Theta_B \delta_D(B); \quad (10)$$

$$\delta_P = \Theta_A \delta_P(A) + \Theta_B \delta_P(B); \quad (11)$$

$$\delta_H = \Theta_A \delta_H(A) + \Theta_B \delta_H(B). \quad (12)$$

Они позволяют только грубо предсказать изменение в растворяющей способности одного растворителя по отношению к данному полимеру при добавлении второго растворителя.

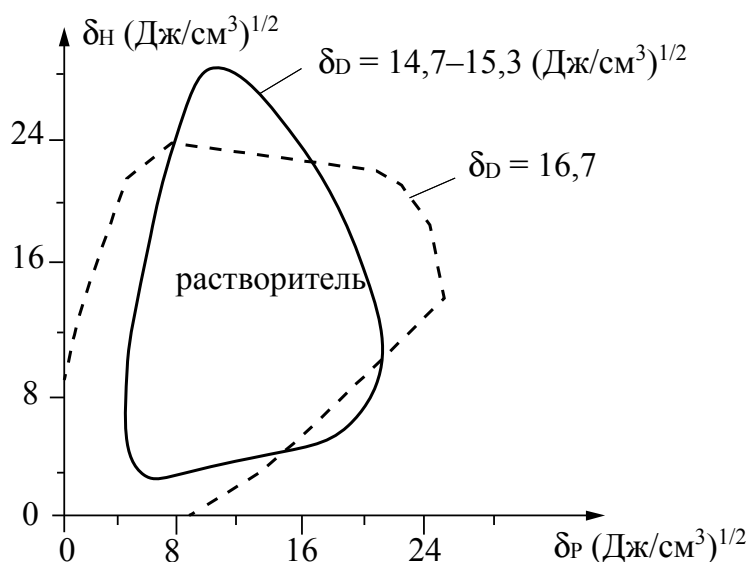


Рис. 20. Диаграмма параметра растворимости для меламиноформальдегидной смолы (третий параметр  $\delta_D$  сохраняется постоянным)

Трехмерный параметр растворимости можно использовать для простого объяснения способа действия «скрытого растворителя» (как, например, показано ниже). *Скрытые растворители* для данного полимера – это такие растворители, которые сами по себе не растворяют полимер, но становятся растворителями при добавлении второго растворителя, причем последний сам по себе даже может быть и не растворителем для полимера. Это объясняется тем, что слишком низкое значение параметра растворимости скрытого растворителя уравнивается, например, слишком высоким значением активирующего компонента, так что конечная величина параметра приближается к соответствующей величине параметра растворимости полимера.

**Пример.**

Полистирол ( $\delta_D = 17,5$ ;  $\delta_P = 6,1$ ;  $\delta_H = 4,0$  (Дж/см<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>) не растворяется ни в *n*-гептане ( $\delta_D = 15,1$ ;  $\delta_P = 0$ ;  $\delta_H = 0$  (Дж/см<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>), ни в ацетоне ( $\delta_D = 15,6$ ;  $\delta_P = 11,7$ ;  $\delta_H = 4,1$  (Дж/см<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>), но он растворяется в смеси этих двух растворителей. Ацетон придает смеси полярность и способность к образованию водородных связей, которые отсутствуют у *n*-гептана.

Рассмотрим *влияние размера молекул и структуры полимера на растворимость*.

Известно, что при увеличении молекулярной массы полимеров их растворимость и способность к набуханию уменьшаются. Разветвленные полимеры обычно легче растворяются, чем линейные (неразветвленные) той же самой молекулярной массы. Сшитые полимеры нерастворимы. Однако они способны набухать, и степень набухания сильно зависит от используемого растворителя, плотности сшивки и температуры. При этом возможно образование объемных гелей.

Причины указанных выше зависимостей следующие: при увеличении длины цепи межмолекулярные силы притяжения и число зацеплений между цепями возрастают. Разветвления препятствуют молекулам или сегментам цепей расположиться близко друг к другу. Кроме того, линейные участки цепей разветвленных молекул короче, чем у неразветвленных той же молекулярной массы. Молекулы, сшитые поперечными химическими связями, не могут быть разделены растворителями на отдельные макромолекулы.

В заключение данного раздела напомним хорошо известное правило: «подобное растворяется в подобном», которое находит свое теоретическое обоснование, исходя из концепции параметров растворимости. Согласно этому правилу, слабополярные пленкообразователи растворяются в основном в углеводородах и сложных эфирах, умеренно полярные – в сложных эфирах и кетонах, а сильнополярные протонсодержащие (содержащие ОН-группы) растворяются в аналогичных ОН-содержащих спиртах, а в некоторых случаях также и в сложных эфирах и кетонах. Наилучшие растворители («истинные растворители») можно добавлять в более слабые растворители или даже в нерастворители («разбавители») до количества, определенного экспериментально.

### 3.1.3. Несовместимость растворов полимеров

Под несовместимостью (растворенных) полимеров мы подразумеваем явление, при котором два полимера, полностью растворяющихся по отдельности в одном и том же растворителе, высаждают друг друга при смешении их растворов с образованием двух полимерных фаз, содержащих растворитель. Такое выпадение в осадок обычно замечают по помутнению раствора.

Причиной несовместимости могут быть даже незначительные различия в молекулярной структуре. Например, полистирол несовместим с поли- $\alpha$ -метилстиролом, а полиметилакрилат несовместим с полиэтилакрилатом. Сополимеры из одних и тех же мономеров, но при различном их соотношении могут также быть несовместимыми друг с другом. Помимо молекулярной структуры, на степень несовместимости влияют также природа растворителя, молекулярная масса (чем она выше, тем больше несовместимость), концентрация или соотношение двух полимеров и температура.

Несовместимость между различными пленкообразователями, а также между другими веществами в ЛКМ обычно нежелательна, и ее следует избегать путем правильного подбора рецептуры. Наиболее часто применяемый метод для достижения этого заключается в том, что смеси различных несовместимых пленкообразователей предварительно подвергают термической обработке, например, природные смолы (канифоль, копал) с высыхающими маслами или фенольные смолы с высыхающими маслами или эпоксидными смолами. При нагревании несовместимые компоненты соединяются друг с другом посредством химических связей, и поэтому становится невозможным их последующее разделение на две фазы, в то же время улучшается их совместимость с другими компонентами.

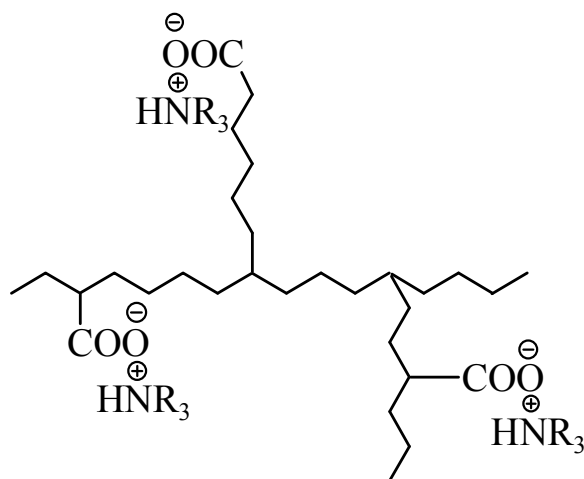
Несовместимость полимеров намного более заметна в нерастворенном состоянии, чем в растворе, так как в этом случае полимерные молекулы непосредственно контактируют друг с другом. Эту несовместимость можно использовать в полимерных материалах, например в специальных блок- или привитых сополимерах и «*взаимопроникающих сетках*» (ВПС). Сущность данного метода заключается в том, что процессы разделения приводят к образованию субмикроскопических областей (доменов) с различными свойствами, которые в совокупности определяют конечные свойства материала. Однако, несмотря на продолжающиеся исследования, данные многофазные технологии пока еще широко не используются в технологии покрытий.



### 3.2. Водные системы пленкообразующих веществ

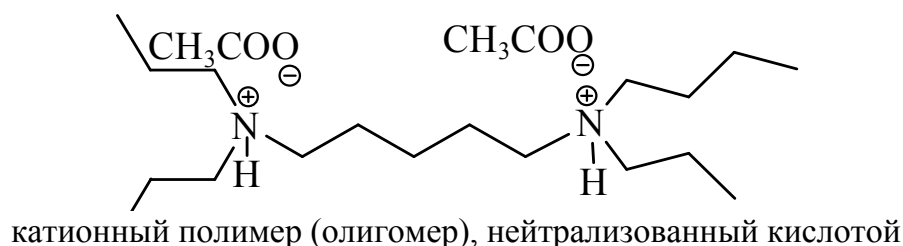
Полимеры могут находиться в воде либо в полностью растворенном виде (молекулярно-дисперсное состояние), либо в состоянии грубых дисперсий. Для растворимости в воде полимерные молекулы должны содержать ионные группы, такие как карбоксильные или аммониевые, или же значительное число неионных гидрофильных групп либо сегментов, например гидроксильных, карбонильных, amino-, амидогрупп и / или простых эфирных цепей. Если гидрофильность недостаточна для образования молекулярно-диспергированных растворов (гидрозолей), то несколько полимерных молекул ассоциируют в более крупные агрегаты и образуют вторичные коллоидные дисперсии, известные как гидрогели. Еще более крупные частицы встречаются в эмульсиях (дисперсиях) или тонкоизмельченных микроэмульсиях, большинство из которых необходимо дополнительно стабилизировать путем добавления эмульгаторов. Это уже справедливо и для более грубых вторичных дисперсий (сuspензий) твердых смол.

В случае ионных полимеров (полиэлектролитов) различают полимеры *анионного*, *катионного* и *цвиттерионного* типов. Большое разнообразие анионных полимеров представляют собой в основном поликарбоновые кислоты, нейтрализованные аминами:



анионный полимер, нейтрализованный амином

Катионные пленкообразователи представляют собой обычно полиамины, к которым добавлены простые кислоты (например, уксусная кислота):



*Первичные дисперсии* (полимерные дисперсии) необходимо отличать от описанных выше, которые получают путем диспергирования или растворения полимеров либо олигомеров. Первичные дисперсии образуются при эмульсионной полимеризации и состоят из компактных диспергированных в воде полимерных частиц (латексных частиц) высокой молекулярной массы.

Полимерные дисперсии содержат поверхностно-активные вещества и, возможно также, защитные коллоиды (молекулярные коллоиды полимеров, растворенных в воде, которые стабилизируют другие коллоидно-дисперсионные частицы) для их стабилизации и предотвращения коагуляции (агломерации частиц).

Типичные свойства наиболее важных для технологии дисперсных систем представлены в табл. 3.

Таблица 3

Типичные свойства дисперсных систем полимеров в воде

Система (дисперсное состояние)	Внешний вид	Молекулярная масса, г/моль	Размер частиц, мкм	Тип частиц	Добавки
Раствор (гидро- золь)	Прозрачная жидкость	<20 000	<0,01	Ионные мо- лекулы (геле- вые клубки)	Нейтрализу- ющий агент (амин, кис- лота)
Вторичная кол- лоидная диспер- сия (гидрогель)	Почти проз- рачная (опа- лесцирую- щая) жид- кость	<100 000	<0,1	Клубки, об- разованные из большого числа моле- кул	Незначитель- ное количе- ство нейтра- лизующего агента
Первичная дис- персия (поли- мерная диспер- сия)	Жидкость от умеренно мутной до молочной	>100 000	От 0,05 до 5	Почти сфе- рические по- лимерные ча- стицы	Эмульгатор, защитный коллоид (стабилизатор)
Вторичная дис- персия (эмуль- сия или латекс)	Жидкость молочного цвета	<20 000 – 50 000)	>0,1	Капли или гранулы	Эмульгатор

В качестве примеров систем, перечисленных в табл. 3, можно привести следующие:

- кислые акриловые смолы, содержащие растворитель для водоразбавляемых промышленных ЛКМ горячей сушки. Становятся водорастворимыми после нейтрализации амином (гидрозоли);
- водоразбавляемые самоэмульгирующиеся алкидные смолы с низким содержанием амина (гидрогели);
- дисперсии сополимеров винилацетата для эмульсионных красок (полимерные дисперсии);
- эмульсии жидких эпоксидных смол для защиты от коррозии в тяжелых условиях эксплуатации.

На рис. 21 показаны различные дисперсные состояния полимерных веществ в водной среде в зависимости от размера частиц.

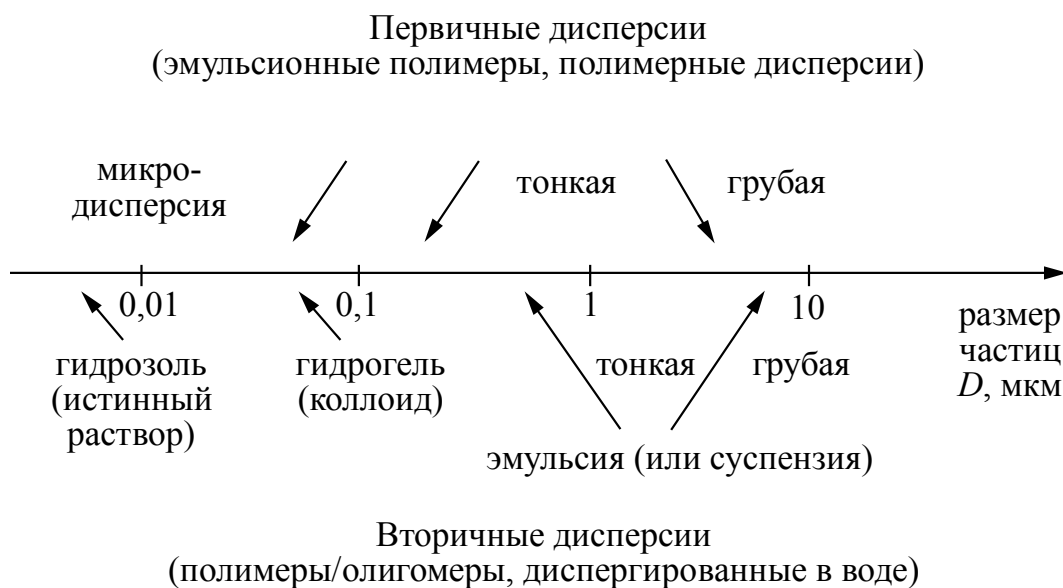


Рис. 21. Дисперсные состояния полимеров в воде

Вязкость или вязкое поведение водных полимерных систем отличается в некоторых отношениях от поведения растворов в органических растворителях. Рассмотрим кратко два явления.

Максимум, через который проходит вязкость концентрированного раствора полиэлектролитов при разбавлении водой, известен как «водный холм» (рис. 22).

Для всех сильно ионных истинных полимерных растворов в той или иной степени характерна эта аномалия вязкости, что является нежелательным в ЛКМ.

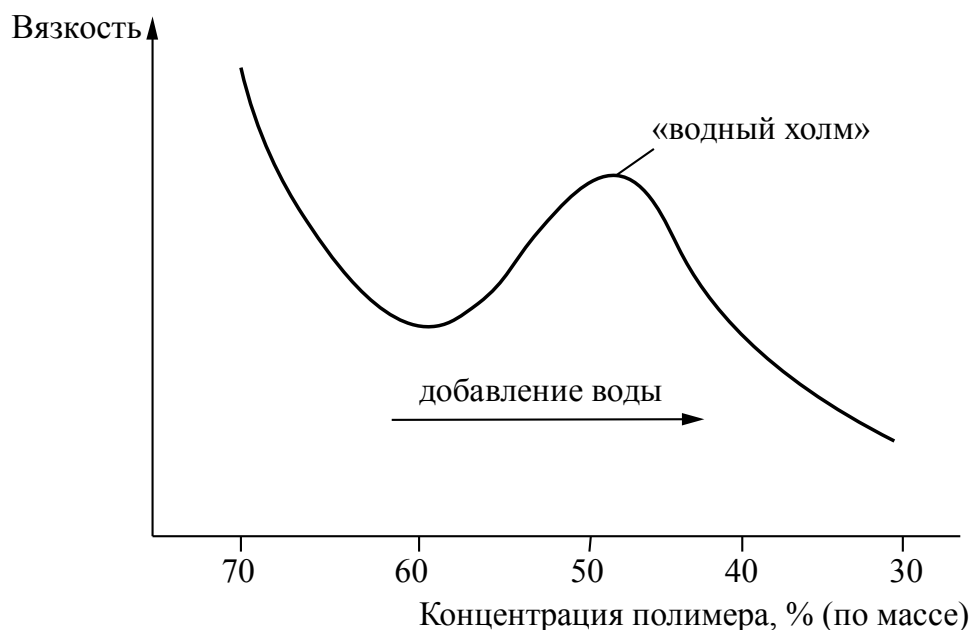


Рис. 22. Увеличение вязкости при разбавлении гидрозоля водой

Причиной появления «водного холма» является то, что в данной точке максимума вязкости макромолекулы в растворе приобретают конформацию растянутых клубков и образуются молекулярные ассоциаты. Для того чтобы уменьшить или полностью устранить этот максимум, можно сделать следующее:

- уменьшить число ионных групп в молекуле или же, напротив, увеличить гидрофильность путем включения, например, полиэтиленоксидных цепей;
- перейти от молекулярно-дисперсных гидрозолей к коллоидным гидрогелям;
- добавить смешиваемые с водой сорастворители (бутилцеллозоль, *n*-бутанол и другие аналогичные).

Первые два подхода уже используются в производстве современных пленкообразователей, например в водоразбавляемых алкилах третьего поколения. Добавление сорастворителей следует рассматривать только как крайнюю необходимость. Так, нужно поддерживать содержание растворителей в материале на возможно более низком уровне из-за требований безопасности и необходимости защиты окружающей среды.

На рис. 23 показана зависимость вязкости от концентрации, характерная для многих дисперсий полимеров в отсутствие защитных коллоидов или загустителей.

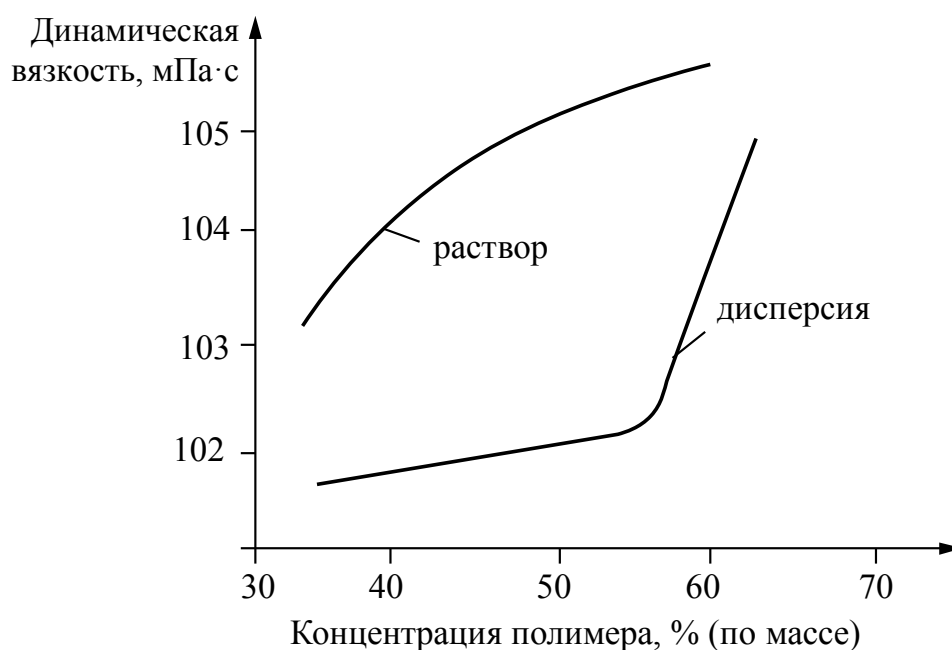


Рис. 23. Сравнение зависимости вязкости дисперсии полимера и раствора полимера от концентрации

Для умеренных концентраций вязкость достаточно низкая и почти постоянная, но затем выше определенного содержания сухого остатка она резко возрастает, поскольку частички начинают препятствовать перемещению относительно друг друга, когда расстояние между ними становится слишком малым. Так как макромолекулы полимерных дисперсий находятся внутри компактных латексных частиц, а не растворены в водной фазе, их молекулярная масса не оказывает никакого влияния на вязкость. Этот факт имеет очень большое значение в технологии ЛКМ, так как позволяет готовить рецептуры красок на основе высокомолекулярных пленкообразователей, которые в случае их растворения привели бы к неприемлемо высокой вязкости.

### 3.3. Реология растворов и расплавов пленкообразователей

Растворы высокомолекулярных соединений в низкомолекулярных жидкостях имеют важное практическое значение. Изучение свойств растворов позволяет определить основные молекулярные характеристики полимеров: молекулярную массу, форму макромолекул,

параметры их гибкости. Синтез многих полимеров проводят в растворах, поэтому закономерности образования их макромолекул будут зависеть от свойств раствора.

Переработку ряда полимеров в изделия осуществляют через растворы: пленко- и волокнообразование, нанесение покрытий, изготовление наполненных пластиков.

Большинство полимеров применяют в комбинации с низкомолекулярными веществами (пластификаторами); эксплуатационные свойства изделий из таких систем во многом зависят от специфики взаимодействия полимера с низкомолекулярным веществом.

Важное практическое значение особенно в лакокрасочном производстве имеет устойчивость полимеров к действию растворителей.

*Вязкость* ( $\eta$ ) – свойство оказывать сопротивление необратимому изменению формы образца. Большинство экспериментальных методов измерения  $\eta$  сводится к независимому определению в опыте напряжений сдвига  $\tau$  и скоростей деформации  $j$  и установлению функции течения  $j = f(\tau)$ . Величина эффективной вязкости полимеров  $\eta_{\text{эф}}$  определяется как отношение величин  $\tau / j$ , зависящее от значений  $\tau$  и  $j$ , полученных по результатам измерений на капиллярных или ротационных вискозиметрах. Размерность  $\eta_{\text{эф}}$  в системе СИ – Н·с/м<sup>2</sup>, в системе СГС – пуаз (пз). 1 пз = 0,1 нс/м<sup>2</sup>. Вязкость типичных расплавов полимеров лежит в диапазоне: для ПА, ПЭТФ – 10<sup>2</sup> пз; для ПЭ, ПП, ПС – 10<sup>4</sup>–10<sup>6</sup> пз; для несшитых каучуков – 10<sup>9</sup> пз.

В полимергомологическом ряду вязкость может изменяться в очень широких пределах. В промышленности выпускаются полиэтилены,  $\eta$  которых различается более чем в 200 раз из-за неодинаковой молекулярной массы. На практике вязкость легко регулируется изменением температуры, например  $\eta$  расплава ПЭ снижается почти в 10 раз при повышении температуры на 60–80°C.

### 3.3.1. Влияние температуры на вязкость расплавов и растворов полимеров

**Температурная зависимость вязкости** существенно влияет на технологические свойства расплавов полимеров, определяет выбор режимов переработки, качество изделий и требования к контрольно-регулирующей аппаратуре.

Элементарный акт процесса течения состоит в преодолении молекулярно-кинетической единицей (МКЕ) потенциального барьера при переходе из одного положения в другое. Для этого ей необходимо обладать достаточной энергией и, кроме того, вблизи исходного положения равновесия должно существовать свободное пространство – «дырка», которой может отвечать новое равновесное положение МКЕ. Второе требование связано с условием одновременного изменения равновесных положений нескольких МКЕ. В таком случае течение становится кооперативным процессом. В теории Эйринга нахождение  $\eta(T)$  сводится к определению числа возможных переходов МКЕ через потенциальный барьер при различных температурах. Таким образом, с понижением температуры энергетические барьеры, которые преодолеваются в элементарном акте течения, повышаются.

Зависимость вязкости растворов полимеров от температуры в большинстве случаев достаточно хорошо описывается *уравнением Аррениуса для вязкого течения*:

$$\eta = \eta_{\infty} \exp(E_{\eta} / RT), \quad (13)$$

где  $\eta_{\infty}$  – условная вязкость при бесконечно высокой температуре;  $E_{\eta}$  – молярная энергия активации вязкого течения;  $R$  – универсальная газовая константа;  $T$  – абсолютная температура. На рис. 24 в графическом виде показана эта зависимость.

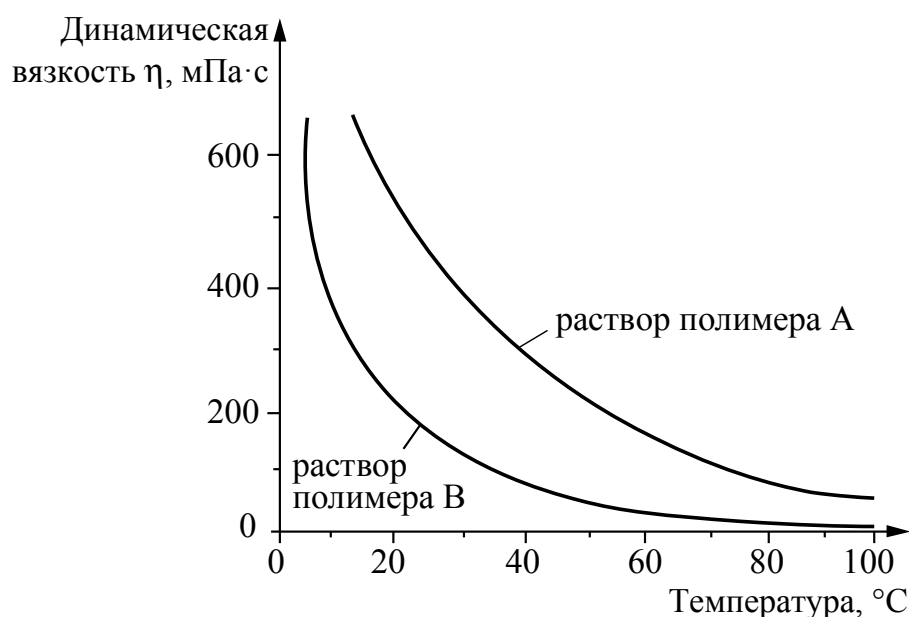


Рис. 24. Зависимость вязкости раствора от температуры

Температурная зависимость вязкости растворов имеет важное значение во многих областях технологии ЛКМ и покрытий, например в вискозиметрии при нанесении подогретых материалов распылением и при растекании материала по поверхности (материал с вязкостью 500 мПа·с при 20°C будет иметь вязкость 100 мПа·с при 70°C, поэтому его можно наносить, используя стандартные пневматические краскораспылители).

### 3.3.2. Влияние концентрации полимера и термодинамического качества растворителя на вязкость концентрированных растворов полимеров

Смешение линейного или разветвленного полимера с низкомолекулярной жидкостью может привести либо к растворению, либо к образованию коллоидной системы – в зависимости от степени дисперсности. При достижении молекулярной степени дисперсности формируются системы истинных растворов, для которых характерны самопроизвольность образования, равновесность, гомогенность, стабильность.

Системы полимер – растворитель, концентрация полимера в которых такова, что взаимодействием между растворенными макромолекулами можно пренебречь, называются *разбавленными растворами*. Концентрационной границей является величина  $[\eta]^{-1}$ . Макромолекулы в разбавленном растворе представляют собой более или менее анизотропные по форме статистические клубки, способные удерживать в результате сольватации или иммобилизации некоторое количество молекул растворителя. Свободное движение таких молекулярных клубков может быть уподоблено движению сферической частицы, радиус которой соответствует большой полуоси гипотетического эллипсоида вращения, а объем ее равен объему статистического клубка. Вязкость таких растворов описывается уравнением Эйнштейна. Однако асимметрия молекулярных клубков является причиной проявления аномалии вязкостных свойств даже в разбавленных растворах синтетических и природных полимеров вследствие ориентации таких частиц в потоке при достаточно больших значениях напряжений сдвига  $\tau$ , а также из-за гидродинамического взаимодействия. При небольших и средних напряжениях сдвига разбавленные растворы полимеров являются ньютоновскими жидкостями.



Растворы полимеров, в которых отсутствует линейность концентрационной зависимости вязкости, называются *концентрированными*.

Следует отметить неопределенность понятия «концентрированный раствор полимера», тем более что граничное условие  $C_k \approx [\eta]^{-1}$  тоже приблизительно. В зависимости от термодинамической гибкости макромолекул область перехода от разбавленных к концентрированным растворам составляет от долей % (мас.) – для жесткоцепных, до 8–10% (мас.) – для гибкоцепных полимеров.

Условно принимают, что к среднеконцентрированным можно отнести растворы, содержащие до 0,3 объемных долей полимера, с большим содержанием полимера – к высококонцентрированным. Влияние концентрации полимеров на вязкость неразрушенной структуры растворов полимеров различной гибкости иллюстрируется рис. 25.

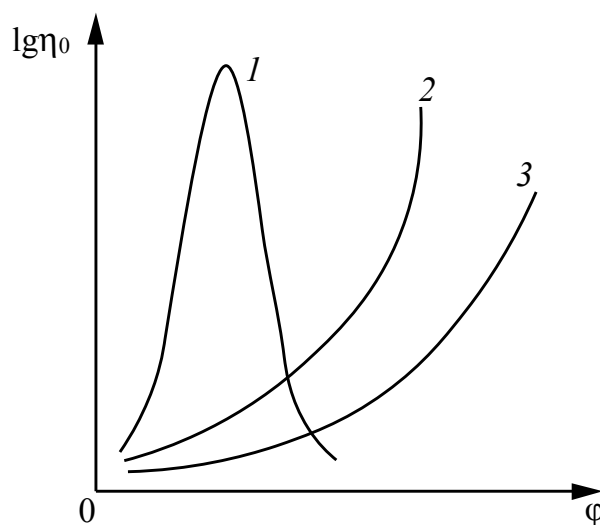


Рис. 25. Влияние концентрации полимеров ( $\varphi$  – объемная доля полимера) на эффективную вязкость концентрированных растворов полимеров ( $\lg \eta_0$ ):

- 1 – жесткоцепные полимеры ( $f_0 < 0,63$ );
- 2 – полужесткоцепные полимеры;
- 3 – гибкоцепные полимеры ( $f_0 \gg 0,63$ )

Возрастание  $\eta_0$  при увеличении концентрации происходит тем интенсивней, чем более жестки макромолекулы. Ухудшение термодинамического качества растворителя обуславливает более резкое увеличение  $\eta_0$ , т. е. вязкость низконцентрированных растворов тем ниже, чем лучше термодинамические качества растворителя.

### 3.3.3. Влияние молекулярной массы и разветвленности макромолекул на вязкость растворов и расплавов полимеров

В случаях, когда размеры сегмента меньше размеров макромолекулы, элементарные акты течения не зависят от молекулярной массы. Однако для совершения необратимого перемещения макромолекулы в целом необходимо смещение ее центра тяжести. Но чем выше молекулярная масса полимера, т. е. чем больше сегментов в макромолекуле, тем большее число согласованных движений сегментов должно произойти для перемещения ее центра тяжести и тем более высокой должна быть вязкость.

Существует две области молекулярных масс линейных полимеров, разделенных характерным для каждого полимергомологического ряда критическим значением молекулярных масс –  $M_{кр}$ . В обеих областях зависимость  $\eta_0(M)$  может быть представлена степенным законом:

$$\eta_0 = \begin{cases} aM^\alpha & \text{при } M < M_{кр}, \\ aM^\beta & \text{при } M \geq M_{кр}. \end{cases} \quad (14)$$

Здесь  $\alpha$  и  $\beta$  – индивидуальные константы полимергомологического ряда. Величина  $\alpha \geq 1$ ,  $\beta = 3,4-3,5$ . Типичный пример таких экспериментальных данных – зависимость для полиметиленов.

Угловые коэффициенты участков ломаной линии (значения  $\alpha$  и  $\beta$ ) до  $M_{кр} \approx 1$ , после  $M_{кр} \approx 3,5$ .

По достижении критической молекулярной массы изменяется комплекс свойств, присущих полимерам (вещество может быть отнесено к полимеру лишь по достижении  $M_{кр}$ ).

По зависимости  $\eta_0(M)$  найдены следующие значения  $M_{кр}$ : ПЭ – 4000; полибутадиен – 5600; полиизобутилен – 17 000; ПС – 35 000; полидиметилсилоксан – 29 000; ПВА – 22 500; ПММА – 27 500. Достижение критической молекулярной массы принято связывать с появлением в полимере пространственной сетки узлов типа зацеплений макромолекул, которые характеризуются слабыми межмолекулярными взаимодействиями и соответственно низким потенциальным барьером. Это объясняет очень слабую зависимость  $M_{кр}$  от температуры. Аномалия вязкости проявляется при  $M > M_{кр}$  и может быть связана с уменьшением плотности сетки зацеплений под влиянием сдвиговой деформации. При  $M > M_{кр}$  с увеличением ММ

и ростом  $j$  и  $\tau$  возрастает возможность разрушения сетки зацеплений – аномалия вязкости становится все более сильной. При  $M / M_{кр} \approx 5$  у полимера обнаруживается способность переходить в высокоэластическое состояние, для которого типично существование трехмерной сетки.

Строение макромолекул существенно влияет как на  $\eta_0$ , так и на степень аномалии вязкости. А. Чарлеби на примере полисилоксанов, подвергнутых  $\gamma$ -облучению, показал, что вязкость разветвленных полимеров  $\eta_{разв}$  меньше, чем вязкость линейных  $\eta_{лин}$  с той же молекулярной массой. Снижение вязкости с увеличением разветвленности описано также для полистирола (ПС), полиэтилена (ПЭ), полиэфиров. Влияние боковых ответвлений в макромолекулах на вязкость может быть столь значительным, что отношение  $\eta_{лин} / \eta_{разв}$  при заданных  $M$  и  $T$  иногда достигает нескольких десятков. Хотя вязкость разветвленного ПС понижена по сравнению с линейным полистиролом, темп зависимости  $\eta(M)$  для образцов с постоянным числом боковых цепей оказывается более высоким, чем для линейных. Влияние разветвленности на вязкость может быть принято, если учесть, как при этом изменяется средний радиус инерции невозмущенного клубка макромолекулы. Это изменение выражается через *конформационный параметр*  $g = S_{разв} / S_{лин}$ , равный отношению среднеквадратичных радиусов инерции. Для звездообразных полимеров, например

$$g = 3 / p - 2 / p^2, \quad (15)$$

где  $p$  – число ответвлений.

Замена  $M$  величиной  $(gM)$  в формулах (14) дает возможность правильно описать  $\eta$  разветвленных полимеров. Использование параметра  $g$  приводит к тому, что  $\eta = f(gM)$  независима от числа ответвлений. Снижение вязкости разветвленных полимеров по сравнению с линейными той же молекулярной массы наблюдается в случаях, когда длина боковых ответвлений не превосходит некоторого критического предела. В зависимости от длины боковых ответвлений отношение  $\eta_{лин} / \eta_{разв}$  изменяется от 1 до 10. С увеличением напряжения сдвига ( $\tau$ ) и скорости сдвига ( $j$ ) влияние разветвленности макромолекул на  $\eta_{эф}$  полимера уменьшается и при высоких скоростях сдвига иногда может быть несущественным.

### 3.4. Методы измерения вязкостных свойств растворов и расплавов полимеров

*Вязкостные свойства концентрированных растворов и расплавов полимеров* – это проявление структурно-механических характеристик; они описываются зависимостью напряжения сдвига  $\tau$  от градиента скорости сдвига  $\dot{\gamma}$ .

Необходимыми условиями измерения эффективной вязкости  $\eta_{\text{эф}}$  являются: ламинарность потока, адгезия полимера, находящегося в вязкотекучем состоянии, к поверхности, относительно которой он течет; незначимость влияния инерционных сил текущей жидкости; исчезающе малая сжимаемость; изотермичность процесса течения.

Вязкость полимерных систем может быть определена следующими методами: капиллярной вискозиметрией, методом падающего шарика, ротационной вискозиметрией, методом сдвига параллельных плоскостей. Для реализации этих методов используются вискозиметры соответствующих конструкций.

#### 3.4.1. Метод капиллярной вискозиметрии

Для проведения измерений вязкости используются капиллярные вискозиметры трех типов:

- с постоянным перепадом давления ( $\Delta P = \text{const}$ );
- с постоянным расходом ( $Q = \text{const}$ );
- с непрерывно изменяющимся режимом течения (при условии, что перестройка профиля скоростей при изменении режима течения происходит со скоростями, аналогичными скоростям изменения режимов течения).

Под динамической вязкостью  $\eta$  текучего вещества, выраженной в Паскалях в секунду ( $\text{Па} \cdot \text{с}$ ), подразумевают его «густоту» (вязкость). Она может быть вычислена по времени, за которое определенный объем жидкости при определенной разнице в давлении протекает через капилляр определенной длины и диаметра.

При рассмотрении вязкости растворов полимеров методом капиллярной вискозиметрии используют следующие вязкости:

1) *относительная вязкость* ( $\eta_{\text{отн}}$ ):

$$\eta_{\text{отн}} = \eta / \eta_0, \quad (16)$$

где  $\eta_0$  – вязкость чистого растворителя;

2) *удельная вязкость* ( $\eta_{\text{уд}}$ ):

$$\eta_{\text{уд}} = (\eta - \eta_0) / \eta_0 = \eta_{\text{отн}} - 1; \quad (17)$$

3) *приведенная вязкость* ( $\eta_{\text{пр}}$ ) – это отношение удельной вязкости раствора полимера к его концентрации:

$$\eta_{\text{пр}} = \eta_{\text{уд}} / C, \quad (18)$$

где  $C$  – концентрация, г полимера / мл раствора;

4) *характеристическая вязкость*  $[\eta]$  – это приведенная вязкость при бесконечном разбавлении или концентрации, стремящейся к нулю:

$$[\eta] = \lim \eta_{\text{пр}} \text{ при } C \rightarrow 0. \quad (19)$$

Для характеристической вязкости используются также определения «предельное число вязкости» (limiting viscosity number) и «число вязкости» (viscosity number). При бесконечном разбавлении, согласно определению  $[\eta]$ , расстояния между полимерными молекулами становятся очень большими, что исключает взаимное влияние молекул друг на друга.

Зависимость между молекулярной массой полимера и характеристической вязкостью описывается уравнением Марка – Куна – Хаувинка:

$$[\eta] = K \overline{M_v^a}, \quad (20)$$

где  $K$  и  $a$  – константы, зависящие от природы полимера, растворителя и температуры, а  $M_v$  – средневязкостная молекулярная масса.

В зависимости от природы полимера, растворителя и температуры коэффициент  $K$  изменяется в пределах от  $10^{-4}$  до  $6 \cdot 10^{-2}$ ; в случае линейных молекул  $a$  принимает значения от 0,5 до 1 и является показателем так называемой «степени расширения клубка». Диаметр клубка данной полимерной молекулы возрастает при увеличении сольватации (качества растворителя) и температуры, что находит отражение в увеличении значения  $a$ . Состояние, когда  $a = 0,5$ , известно как  $\Theta$ -состояние (тэта-состояние). В  $\Theta$ -состоянии молекулярные клубки не разбухшие, т. е. клубки заполнены только связанным растворителем и имеют диаметр точно такой же, какой они имели бы в вакууме без воздействия каких-либо сил.

В уравнении (20) основная величина – это средневязкостная молекулярная масса  $M_v$ . Можно показать, что  $M_v$  находится в пределах

между  $M_n$  и  $M_w$  и чем уже молекулярно-массовое распределение, тем ближе  $M_v$  к значению  $M_w$ .

Несмотря на большое теоретическое значение, уравнение (20) важно только для определения молекулярной массы методом вискозиметрии. Если значения  $K$  и  $a$  установлены калибровкой, тогда величины  $[\eta]$ , а значит  $M_v$ , могут быть определены методом вискозиметрии.

Уравнение (20) не имеет непосредственного применения для растворов промышленных пленкообразователей или ЛКМ, так как концентрации пленкообразователей достаточно высокие, а сами пленкообразователи часто являются низкомолекулярными веществами (олигомерами), т. е. они не представляют собой истинные высокомолекулярные соединения. В качестве примера зависимости вязкости раствора от концентрации пленкообразователя (рис. 27) представлена зависимость от концентрации приведенной вязкости смеси пленкообразователей для материала с высоким сухим остатком в разных растворителях.

До концентрации примерно 0,3 г/мл применимо уравнение Мартина:

$$\eta_{пр} = \eta_{уд} / C = [\eta] \exp(K_M [\eta] C) \quad (21)$$

или в логарифмическом виде:

$$\ln(\eta_{уд} / C) = \ln[\eta] + K_M [\eta] C, \quad (22)$$

где  $K_M$  – константа Мартина.

Если построить зависимость  $\ln(\eta_{уд} / C)$  от  $C$ , то получится прямая линия.

Если в уравнении Мартина заменить  $\eta_{уд}$  на  $\eta / \eta_0$ , а  $[\eta]$  на  $k_\eta \overline{M_v^a}$  и решить относительно  $\eta$ , то получим

$$\eta = \eta_0 \left[ k_\eta \overline{M_v^a} C \exp(K_m K_n \overline{M_v^a} C) + 1 \right]. \quad (23)$$

Тогда если  $\eta_0$  растворителя, константы  $K$  и  $K_M$  и средневязкостная молекулярная масса  $M_v$  невелики, получается низкое значение вязкости раствора для данной концентрации пленкообразователя.

Относительно влияния растворителя или смеси растворителей на вязкость следует отметить, что в соответствии с экспериментальными данными необходимо учитывать не только их вязкость, но и параметры растворимости. В случае пленкообразователей полярных

и способных к образованию водородных связей, как в указанном выше примере (алкидная смола с высоким сухим остатком / ГМММ), это означает, что чем больше значение параметра растворимости для полярных сил ( $\delta_p$ ) и / или параметра растворимости для водородных связей ( $\delta_H$ ) растворителя, тем меньше вязкость раствора. Это объясняется тем, что определенные растворители препятствуют образованию молекулярных ассоциатов (скелетные структуры) за счет диполь-дипольного притяжения и водородных связей, которые повышают вязкость.

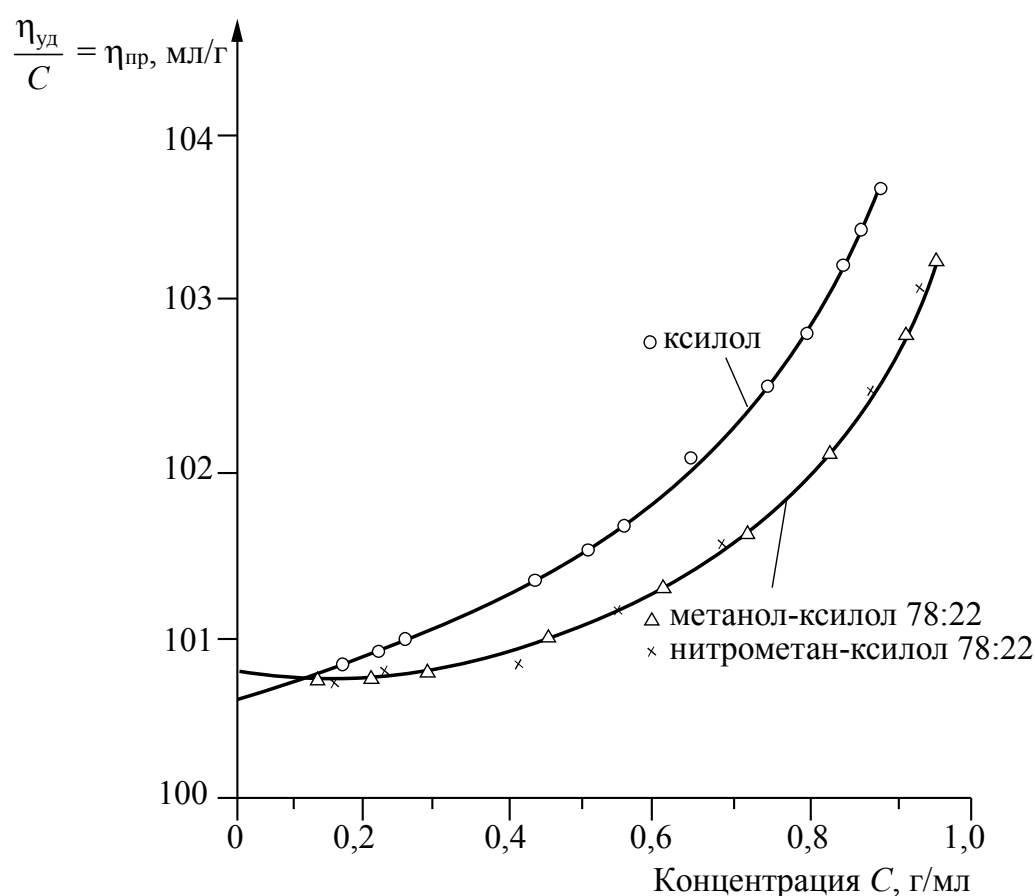


Рис. 26. Зависимость приведенной вязкости от концентрации смеси алкидной смолы для материалов с высоким сухим остатком и меламиновой смолы (ГМММ) в разных растворителях

Пленкообразователь, предназначенный для получения низковязких растворов (или ЛКМ с высоким сухим остатком), должен иметь как можно меньшую молекулярную массу и, кроме того, узкое ММР, так как чем уже ММР, тем меньше средневязкостная молекулярная масса.

Из рис. 26 видно, что описанная выше относительно простая зависимость (уравнение Мартина) становится неприменимой для более высоких концентраций растворов полимеров или пленкообразователей, таких, которые используются в промышленных ЛКМ (кривая не линейна, а вогнута).

Вязкость раствора увеличивается сильнее, чем должна (согласно уравнению Мартина). Тем не менее общие направления действия упомянутых выше закономерностей сохраняются и для более высоких концентраций.

### 3.4.2. Метод падающего шарика

Метод пригоден для измерения вязкости жидкостей (рис. 27).

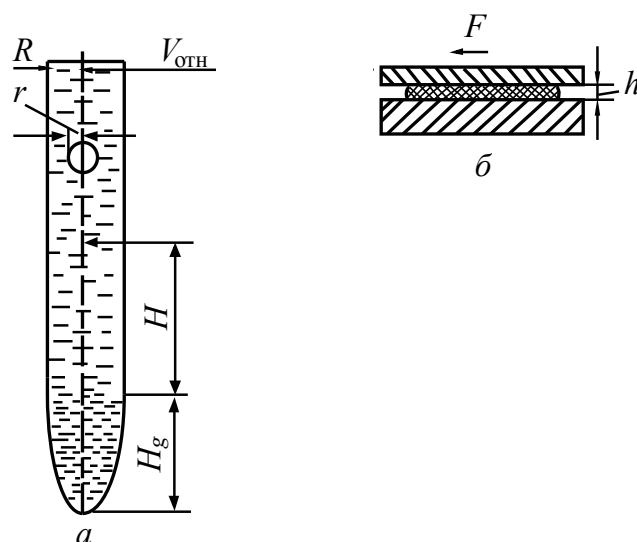


Рис. 27. Схемы шарикового (а) и плоскостного (б) вискозиметров:  
 $R$  – радиус цилиндра;  $r$  – радиус шарика;  $H$  – высота падения шарика со скоростью  $V$ ;  $H_g$  – расстояние от нижней метки до дна цилиндра;  
 $V_{отн}$  – относительная скорость смещения плоскостей;  
 $F$  – приложенная сила;  $h$  – зазор

Вязкость жидкости (плотность которой  $\rho_0$ ) определяют по установившейся скорости  $V$  падения шарика радиусом  $r$  из материала плотностью  $\rho$ . При падении шарика по оси цилиндра в соответствии с формулой Стокса – Ладенбурга имеем

$$\eta = \eta' [1 + 2,104(r/R) + 2,09(r/R)^2 - 0,95(r/R)^5] K^{-1}, \quad (24)$$

где  $\eta' = (2/9)(\rho - \rho_0)gR^2/V$ ;  $K = 1 + 3,3R/H$ .



Это уравнение справедливо при  $r / R \leq 0,32$ .

Максимальная скорость падения шарика должна удовлетворять требованию

$$R_e = \frac{2rV\rho}{\eta} \leq 1, \quad (25)$$

где  $R_e$  – критерий Рейнольдса.

Вместо оценки времени падения тарированного шарика на определенном пути можно вычислять время подъема пузырька газа через жидкость.

### 3.4.3. Методы ротационной вискозиметрии

Распространение получили два метода:

- метод коаксиальных цилиндров (метод Куэтта);
- метод «конус – плоскость».

Непосредственно измеряемыми величинами являются:

- 1) крутящий момент  $M_k$ , действующий на одну из контактирующих с жидкостью рабочих поверхностей;
- 2) угловая скорость одной из рабочих поверхностей  $\omega$ ;
- 3) геометрические размеры рабочих поверхностей.

Для цилиндрического кольцевого зазора (рис. 28) при малых значениях  $h$  и рабочей высоты  $H$  внутреннего цилиндра, погруженного в жидкость, вязкость которой измеряется, напряжение сдвига в слое радиусом  $r$  определяется по формуле

$$\tau = M_k / (2\pi r^2 H). \quad (26)$$

Скорость сдвига будет

$$\gamma = 2d\omega / dr, \quad (27)$$

где  $\omega$  – угловая скорость ламинарно перемещающихся слоев среды.

Для ньютоновских жидкостей

$$\omega = \frac{M_k}{2\pi H \eta} \int_{R_b}^{R_h} \frac{dr}{r^3}, \quad (28)$$

поэтому

$$\eta = \frac{M_k}{4\pi H \omega} \left( \frac{1}{R_b^2} - \frac{1}{R_h^2} \right). \quad (29)$$

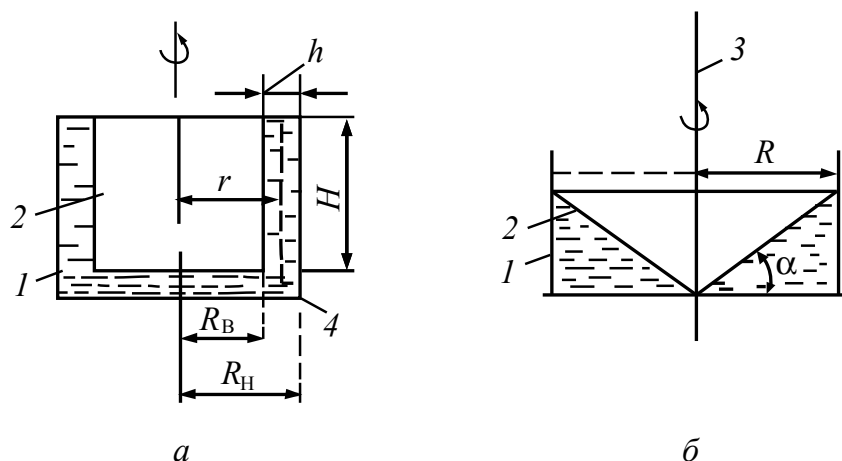


Рис. 28. Схемы ротационных вискозиметров:

- а – системы концентрических цилиндров  
 (1 – наружный цилиндр радиусом  $R_H$ ; 2 – внутренний цилиндр радиусом  $R_B$ ; 3 – центрирующая ось; 4 – дно рабочего цилиндра); б – системы конус – плоскость  
 (1 – цилиндр; 2 – конус; 3 – ось)

Для неньютоновских жидкостей

$$\omega = \frac{1}{2} \int_{\tau_B}^{\tau_H} f(\tau) \tau^{-1} d\tau. \quad (30)$$

В случае малых значений  $h = R_H - R_B$  в условиях ламинарного потока можно принять, что

$$\gamma \approx \omega R_B / h. \quad (32)$$

В связи с тем, что существенное влияние на результаты оказывает дно прибора, в расчеты вносят поправку в виде некоторой величины  $H_0$ , которую суммируют с рабочей высотой  $H$ . Поэтому при вычислении  $\eta_{эф}$  и  $\tau$  учитывают величину  $H' = H + H_0$ . Значения  $H_0$  находят, проведя ряд измерений  $M_k$  и  $\omega$  при различных  $H$  и экстраполируя эту зависимость к  $M_k / \omega \rightarrow 0$ .

В вискозиметрах типа «конус – плоскость» (см. рис. 28, б) угол между образующей конуса и плоскостью  $\alpha$  составляет лишь несколько градусов, и поэтому силовое поле в зазоре между ними достаточно однородно.

$$\eta = 3\alpha M_k / (2\pi R^3 \omega). \quad (33)$$

#### 3.4.4. Метод сдвига параллельных плоскостей

Метод применяется для определения  $\eta_{\text{эф}}$  в диапазоне  $10^n$  Па·с, где  $n = 1-10$  при малых  $\gamma$ .

При движении плоских пластин относительно друг друга осуществляется простой сдвиг полимерного материала. При этом

$$\eta = (h / S)(F / V_{\text{отн}}), \quad (34)$$

где  $h$  – зазор между рабочими поверхностями;  $S$  – площадь контакта образца и рабочей поверхности;  $F$  – приложенная сила;  $V_{\text{отн}}$  – относительная скорость движения пластин.

Определение значений  $\eta_{\text{эф}}$  концентрированных растворов и расплавов полимеров различными методами в изотермических условиях приводит к аналогичным результатам, если выбраны идентичные области  $\tau$  и  $\gamma$ .

### 3.5. Механические свойства полимеров – вязкоэластичность

Начнем с рассмотрения нескольких очень простых, но весьма показательных опытов.

Возьмем эластомер, растянем его, не разрывая, и затем отпустим. Увидим, что он вновь сократится – вначале быстро, а затем более медленно, до тех пор, пока не достигнет исходной длины. Если повторить данный эксперимент с изоляционной лентой из пластифицированного поливинилхлорида, то можно заметить такое же поведение, за исключением того, что процесс сокращения займет больше времени и лента никогда не сократится до исходной длины. Теперь повторим этот эксперимент с резинкой. Результат известен: резинка очень быстро сократится до исходной длины. Наконец, если растянуть ленту из зубопротезного материала, то можно заметить, что она почти не сократится, а сохранит свое удлиненное состояние.

Для того чтобы проиллюстрировать, систематизировать и приблизительно рассчитать указанные случаи различного поведения полимеров, которые, естественно, являются и пленкообразователями, используем в качестве моделей комбинацию из спиральных пружин и масляных тормозов (цилиндров, заполненных маслом, из которых масло вытесняется при приложении нагрузки на поршень), наиболее хорошо воспроизводящую поведение данного полимера.

Поскольку в этой модели взаимодействуют вязкие (масло) и эластичные элементы (пружины), можно назвать результирующее механическое поведение «вязкоэластичным».

На рис. 29 приведена модель вязкоэластичного поведения Бугера – Кельвина.

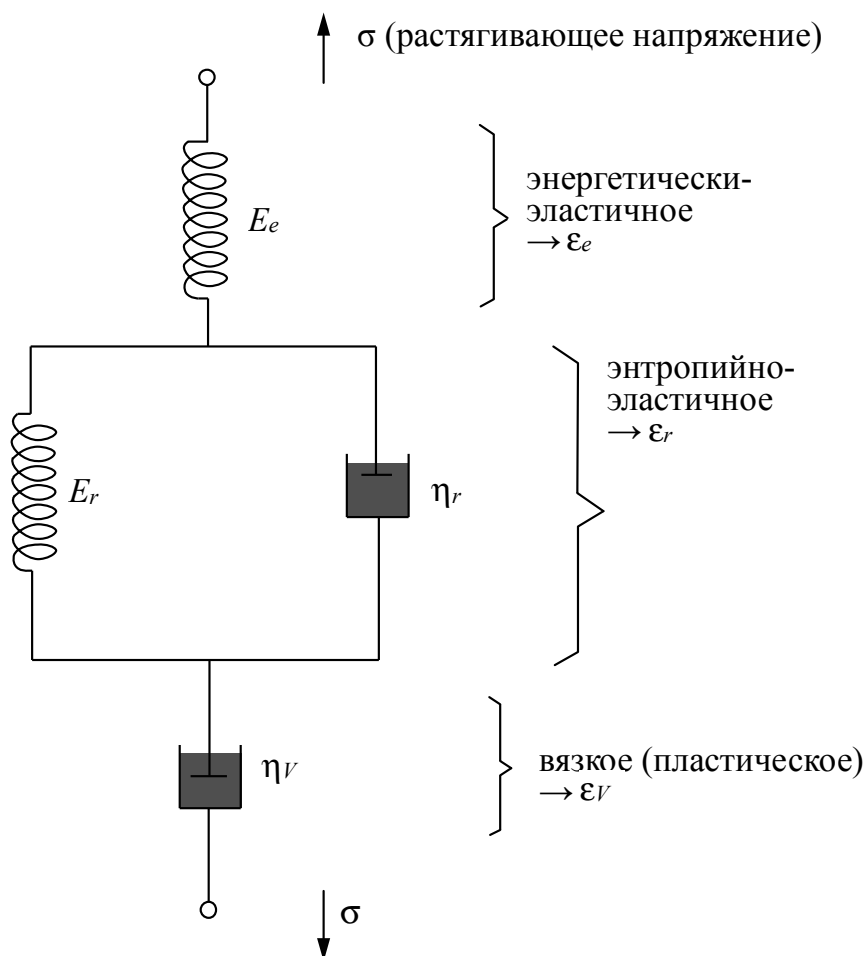


Рис. 29. Модель вязкоэластичного поведения Бугера – Кельвина

Если разделить силу растяжения  $F$  образца (брусек, полоска покрытия или что-то подобное) на площадь поперечного сечения  $A$  образца, получим растягивающее напряжения  $\sigma$ :

$$\sigma = F / A. \quad (35)$$

Относительное удлинение  $\varepsilon$  определяется как отношение удлинения  $\Delta l$  к исходной длине  $l_0$ :

$$\varepsilon = \Delta l / l_0. \quad (36)$$

Пружины моделируют эластическую компоненту в данном полимере.

Если удлинения не слишком велики, применим закон Гука:

$$\sigma = E\varepsilon. \quad (37)$$

Коэффициент пропорциональности  $E$  называется модулем упругости. Чем более жесткая пружина, тем он больше. Цилиндры моделируют пластическое или вязкое поведение материала. Величина  $\eta$  представляет собой вязкость полимера при растяжении:

$$\eta = \sigma / \varepsilon', \quad (38)$$

где  $\varepsilon' = d\varepsilon / dt$ .

На рис. 30 представлено удлинение отдельных элементов данной модели и всей конструкции во времени вначале при приложении постоянного напряжения растяжения, а затем после быстрого снятия напряжения.

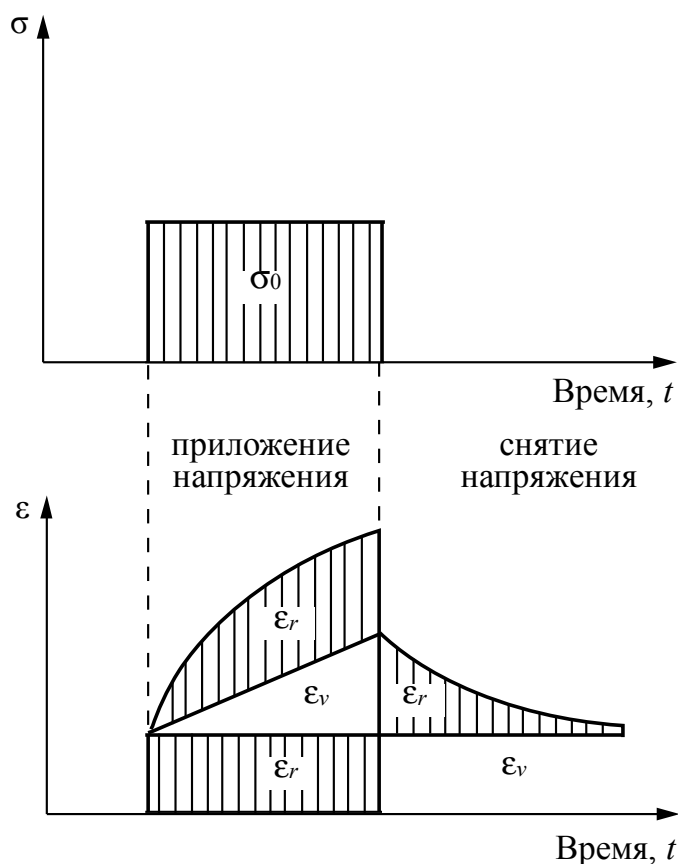


Рис. 30. Зависимость удлинения ( $\varepsilon$ ) от времени в модели Бугера – Кельвина

Поведение различных полимерных материалов в опытах по растяжению, описанное выше, можно легко объяснить с помощью модели Бугера – Кельвина или ее частей, как показано ниже.

В случае эластика цилиндр  $\eta_v$  отсутствует; пружина  $E_e$  очень жесткая и удлиняется незначительно, поэтому ее можно не учитывать. Остается заторможенная (энтропийная) эластичность. Поведение ПВХ ленты аналогичное, за исключением того, что в этом случае цилиндр  $\eta_v$ , ответственный за постоянное удлинение, присутствует; тормозной цилиндр  $\eta_r$  содержит более густое масло. Поведение резинки моделируется в том случае, если убрать цилиндр  $\eta_v$  и сделать масло в цилиндре  $\eta_r$  очень жидким; вследствие этого энтропийно-эластичное удлинение исчезнет очень быстро. Поведение зубопротезного материала в основном аналогично этому, если цилиндр  $\eta_v$  заполнен умеренно вязким маслом. Две пружины настолько жесткие, что они практически не вносят никакого вклада в удлинение.

Для того чтобы понять *поведение полимеров на молекулярном уровне*, необходимо рассмотреть элементы модели Бугера – Кельвина по отдельности.

**Энтропийно-эластический элемент.** Представим себе переплетение взаимопроникающих клубков молекул линейного полимера, которые соединяются друг с другом в некоторых местах за счет межмолекулярных сил притяжения, переплетений или, возможно, химических связей. При термическом возбуждении молекулярные сегменты различной длины (зависящей от молекулярной структуры и температуры) будут колебаться между точками контакта (*микроброуновское движение*).

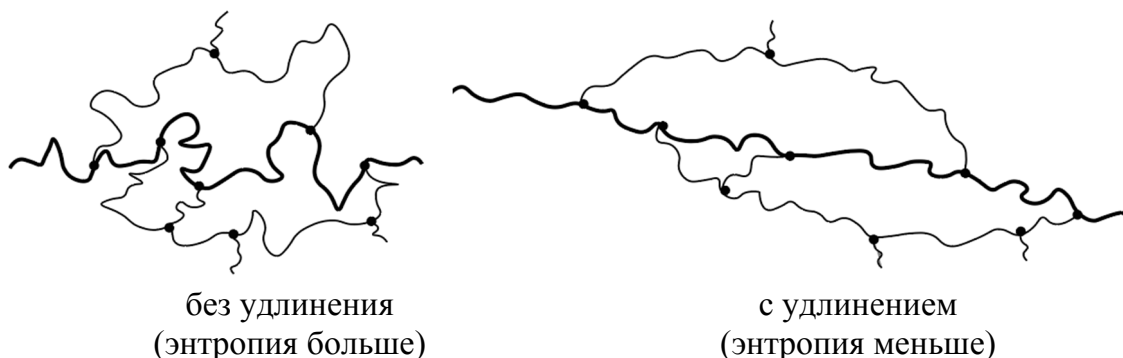


Рис. 31. Молекулярный механизм энтропийно-эластического поведения эластомера

Если теперь к данной модели приложить умеренное напряжение растяжения, то возникнут ограничения колебанию сегментов, молекулы начнут частично укладываться параллельно, что приведет к растяжению вещества. В этом растянутом состоянии порядок организации молекул будет выше, чем в исходном, что соответствует уменьшению энтропии в данной системе. При снятии указанных ограничений, вызываемых действием внешнего напряжения, образец полимера возвратится в исходное состояние с высокой энтропией, сжимаясь более или менее быстро. Слабосшитый каучук (мягкий каучук) очень четко демонстрирует такое энтропийно-эластическое поведение: колеблющиеся отрезки простираются от одного узла сшивки до следующего и колебания очень сильные. Непрерывная трехмерная сетка препятствует проскальзыванию всех цепей друг относительно друга, которое привело бы к течению материала и, следовательно, к постоянному удлинению. На рис. 31 показано энтропийно-эластическое поведение эластомера.

**Чисто вязкий (пластический) элемент.** Пластическое поведение в виде течения наблюдается в том случае, когда при приложении напряжения к полимерному материалу молекулы как целое проскальзывают относительно друг друга (макроброуновское движение). Чем выше температура (отсюда и название «термопластик») и слабее межмолекулярные силы притяжения, тем более легко происходит такое скольжение. Чем больше молекулярная масса, тем более затруднено течение и тем более устойчив к напряжению и другим механическим нагрузкам данный полимер. Сшитые полимеры (реактопласты, эластомеры) неспособны к течению и, следовательно, не могут подвергаться пластической деформации.

**Энергетически-эластический элемент.** Вклад его в удлинение обусловлен изменением длины и углов химических связей. Это происходит во всех материалах и с ограничено малыми удлинениями. В то время как жесткие тела, такие как сталь или керамика, при не слишком больших напряжениях растяжения эффективно проявляют только энергетическую эластичность, в мягких материалах энергетически-эластическое удлинение в большей или меньшей степени перекрывается значительно большим по величине энтропийно-эластическим или пластическим удлинением.

Энергетически-эластическое удлинение обусловлено тем, что работа, затрачиваемая на удлинение, сохраняется как внутренняя энергия в материале и освобождается при уменьшении напряжения. Еще одним характерным свойством энергетически-эластического удлинения является его очень быстрое исчезновение после снятия напряжения ( $10^{-6}$  с).

**3.5.1. Измерение вязкоэластичности. Испытания на растяжение**  
Продолжая рассмотрение вязкоэластичности, обратим внимание на поведение полимера при испытании на растяжение. Этот метод заключается в том, что, например, пленку полимера (свободную лакокрасочную пленку) подвергают растяжению при постоянной скорости обычно до тех пор, пока она не разорвется. На рис. 32 представлены зависимости напряжение – деформация для свободной термопластичной и сшитой пленок, сильносшитого термореактивного материала и слабосшитого полимера (эластомера). Ниже будет рассмотрен только случай поведения умеренно сшитой лакокрасочной пленки.

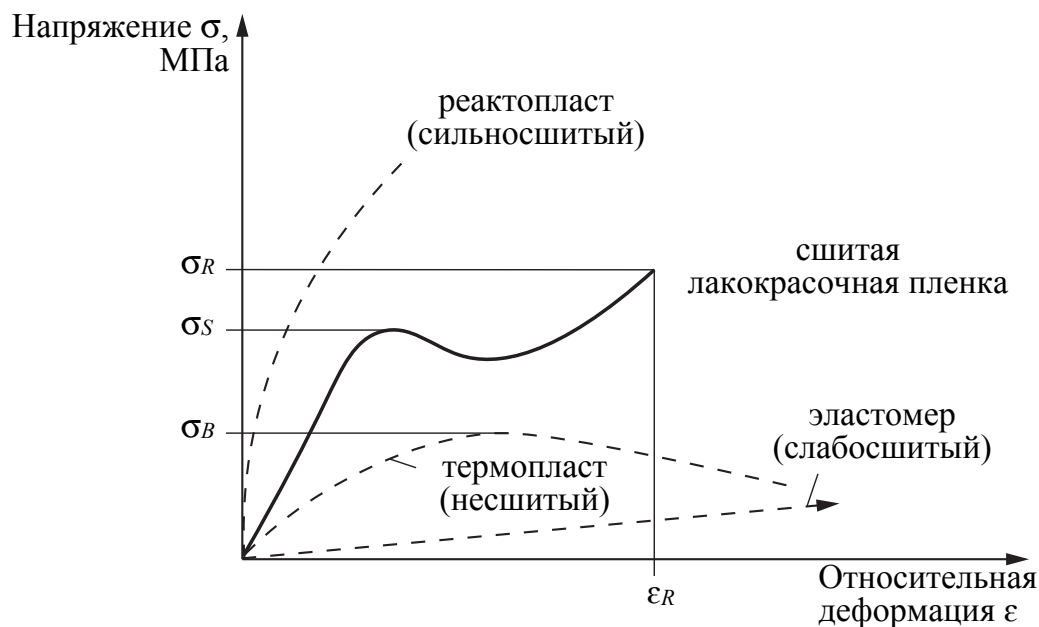


Рис. 32. Зависимость напряжение – деформация для полимеров с различной плотностью сшивки и несшитого полимера:

$\epsilon_R$  – удлинение при разрыве;

$\sigma_R$  – предел прочности при разрыве (сопротивление раздиру);

$\sigma_S$  – растягивающее напряжение при текучести;

$\sigma_B$  – предел прочности при растяжении



**Первая фаза.** Вначале растягивающее напряжение возрастает практически линейно. В этой области, известной как область линейной вязкоэластичности (энтропийно-эластической), растягиваются только колеблющиеся сегменты молекул; отсутствуют проскальзывание цепей относительно друг друга или разрыв связей в полимере. При снятии напряжения образец восстановит свою исходную длину.

**Вторая фаза.** Достигается максимальное напряжение (растягивающее напряжение при текучести). В этой области напряжение достигает таких значений, что некоторые из межмолекулярных связей (вторичные связи) распадаются в одних точках и вновь образуются в других; сегменты цепей все в большей степени группируются параллельно. Другими словами, система старается снять действие внешней силы путем структурных перестроек (процессов перемещений). Это явление известно как *холодная вытяжка*. При снятии напряжения на этой стадии уже останется некоторое удлинение.

**Третья фаза.** Удлинение достигает такого значения, выше которого невозможно дальнейшее растяжение; если еще больше увеличивать растягивающее напряжение, сегменты цепей начинают разрываться при *достижении удлинения при разрыве*, приводя к разрыву образца. Если бы полимер был несшитый, то наблюдалось бы его течение.

Наивысшее значение напряжения, достигаемое в процессе эксперимента по растяжению образца, называется *пределом прочности при растяжении*. Для термопласта этот показатель не всегда соответствует удлинению при разрыве.

Работа, затраченная на элементарное количество объема образца до его разрыва, которую также называют энергией разрушения или энергией при разрыве, определяется площадью под кривой зависимости напряжение – деформация. Эта величина является мерой прочности материала.

«Крип» (ползучесть) характеризует развитие необратимой (остаточной) деформации образца полимера при действии постоянного растягивающего напряжения в течение определенного времени. В сшитых полимерах ползучесть ограничена (или отсутствует совсем), в термопластах она может развиваться беспрепятственно, так как молекулярные цепи целиком проскальзывают относительно друг друга (течение).

*Релаксация напряжения* представляет собой явление, при котором напряжение растяжения  $\sigma(t)$ , вызванное быстрым принудительным удлинением  $\epsilon_0$ , уменьшается со временем от своего исходного значения. Общее уравнение релаксации, соответствующее уменьшающейся экспоненциальной зависимости, выглядит так:

$$\sigma(t) = E(t)\epsilon_0, \quad (39)$$

где  $E(t)$  представляет собой «модуль релаксации напряжения».

Временем релаксации называют время, в течение которого исходное напряжение  $\delta(0)$  уменьшится в  $e$  раз, т. е. до значения  $0,368 \cdot \delta(0)$ . Молекулярный механизм релаксации тот же, что и ползучести: проскальзывание сегментов цепей (процессы перестановки) или целиком цепей (течение).

### 3.5.2. Термомеханический метод изучения физических состояний пленкообразователей

При достаточно большой длине макромолекулы, независимо от степени заторможенности вращения отдельных групп атомов в повторяющемся звене, можно выделить ее участок, концы которого способны перемещаться независимо друг от друга. При этом, если макромолекула является гибкой (т. е. звенья в ней перемещаются относительно свободно), данный участок будет по размерам меньше, чем в случае жесткой макромолекулы, в которой вращение отдельных групп существенно заторможено.

Наглядно это можно продемонстрировать на следующем опыте. Разместим на плоскости произвольно изогнутую нить и рядом жесткую проволоку, изогнутую точно так же (см. рис. 33).

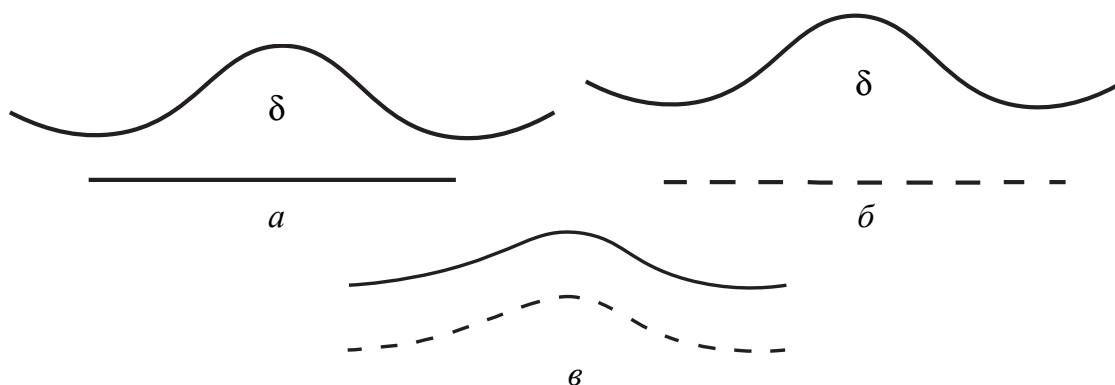


Рис. 33. Демонстрация гибкости и жесткости макромолекул:  
 $a$  – гибкая нить;  $б$  – жесткая нить;  $в$  – жесткая проволока

Затем сдвинем нить в определенном месте на некоторую величину  $\delta$ . При этом какой-то участок нити, расположенный вблизи точки сдвига, также сместится, но он будет небольшой, поскольку нить гибкая. То же сделаем с жесткой проволокой и убедимся, что, сместив отдельную ее точку на ту же величину  $\delta$ , мы изменим ее положение почти полностью. Отмеченные на рис. 33 пунктиром кривые и являются тем участком макромолекулы, концы которого перемещаются независимо друг от друга. Эта величина получила название «сегмент». Таким образом, *сегмент* – это мера гибкости или жесткости макромолекул, поскольку чем более гибкой является молекула, тем меньшей величиной сегмента она обладает, и, наоборот, чем более жесткой является макромолекула, тем большей величиной сегмента она обладает. В пределе для очень жестких макромолекул может оказаться, что сегмент такой макромолекулы будет равен всей ее длине.

Способность отдельных макромолекул перемещаться независимо друг от друга (в пределах сегмента) и приводит к появлению многих характерных свойств полимерных тел.

Перемещение отдельных участков макромолекул может осуществляться под влиянием теплового, механического, электрического, магнитного и других воздействий. Когда величина сегмента становится соизмеримой или равной длине всей макромолекулы, твердое тело, построенное из таких макромолекул, во многом утрачивает специфические свойства твердых тел.

Величина сегмента, т. е. соответствующая молекулярная масса полимера, при которой макромолекулы могут перемещаться относительно друг друга не целиком, а движение может осуществляться на участках, меньших длины макромолекулы, варьируется в зависимости от способа ее определения и от того, в каком состоянии находится полимер – в конденсированном или в растворе.

В случае твердого полимерного тела сегмент макромолекулы удобнее всего определять термомеханическим методом. Сущность метода заключается в следующем: полимерное тело подвергается действию постоянной или переменной нагрузки и при этом фиксируется его деформация при каждом значении температуры и выбранном времени действия силы.

Известно, что если полимерный образец подвергается действию постоянного напряжения, в нем развивается ползучесть.

Для создания сравнимых условий эксперимента деформацию следует отсчитывать за строго постоянное время наблюдения. Оно может быть выбрано любым, но удобнее, чтобы отсчет деформации производился на втором пологом участке кривой ползучести. Проведя эксперименты при разных температурах, можно построить температурную зависимость деформации. Аналогичная кривая может быть получена и тогда, когда на образец действует небольшая постоянная сила, а температура непрерывно возрастает во времени по линейному закону:

$$T = T_0 + \alpha\tau, \quad (40)$$

где  $T_0$  – температура начала опыта;  $\alpha$  – скорость роста температуры во времени;  $\tau$  – время.

Стандартная скорость роста температуры обычно составляет от 1,5 до 4 град/мин. Такой способ термомеханического исследования более удобен в аппаратурном отношении, хотя менее информативен, чем первый.

Термомеханическая кривая идеального полимера получается в том случае, когда эксперимент начинают с достаточно низких температур. В области низких температур деформация образца мала и лишь незначительно возрастает по мере повышения температуры. При достижении определенной для каждого полимера температуры деформация начинает быстро изменяться. Если нагрузка мала, возрастание деформации происходит не беспредельно, а довольно быстро заканчивается. На графике образуется плато – «площадка высокоэластичности». Протяженность этой площадки по температуре может быть достаточно велика, и она зависит от величины молекулярной массы полимера.

При дальнейшем нагревании деформация вновь резко начинает возрастать, так как полимерный образец растекается. Термомеханическая кривая (рис. 35) подразделяет температурную область проведения испытаний на три интервала. В первом полимер находится в твердом стеклообразном состоянии (если он аморфный). Деформация в этом состоянии весьма мала и слабо повышается с ростом температуры: полимер ведет себя подобно обычным низкомолекулярным веществам.

Первый резкий подъем на термомеханической кривой связан с переходом полимера из твердого стеклообразного состояния

в высокоэластическое, при котором последний приобретает каучукоподобные свойства, т. е. способность к развитию больших обратимых деформаций при действии небольшой силы. Это состояние характерно только для полимеров, и оно не проявляется в случае низкомолекулярных твердых тел.

При дальнейшем нагревании резкое увеличение деформации вызвано появлением вязкотекучего состояния, при котором наблюдается вязкое течение полимерного вещества.

Соответствующие переходы из стеклообразного состояния в высокоэластическое и из высокоэластического в вязкотекучее называют «температура стеклования» и «температура текучести».

### 3.5.3. Динамический механический анализ

*Динамический механический анализ* (ДМА), называемый также «механической спектроскопией», часто используется для точных физических исследований или описания вязкоэластического поведения образцов, таких как лакокрасочные пленки. Этот метод основан на применении периодического синусоидального удлинения образца и анализа изменений вызванного напряжения. Данный эксперимент позволяет получить две величины: *модуль напряжения*  $E'$  и *модуль потерь*  $E''$ . На их основе рассчитывают динамический (сложный) модуль упругости  $E^*$  и коэффициент потерь  $\operatorname{tg} \delta$  ( $\delta$  представляет собой смещение фаз между заданным колебанием удлинения и получающимся колебанием напряжения). Они связаны следующими соотношениями:

$$E^* = E' + i E'', \quad (41)$$

где  $i = (-1)^{0,5}$  (мнимая единица).

$$|E^*| = ((E')^2 + (E'')^2)^{0,5}; \quad (42)$$

$$\operatorname{tg} \delta = E'' / E'. \quad (43)$$

Накопленная работа удлинения, которая может быть возвращена при релаксации, пропорциональна  $E'$ . Это значит, что  $E'$  является мерой чисто эластических свойств образца. Работа, затраченная на вязкую или пластическую деформацию образца, пропорциональна  $E''$ . Она теряется за счет превращения в теплоту. Поэтому  $E''$  является мерой вязкого поведения тела.

В примере модели полимера из пружин и цилиндров (рис. 30) взаимодействие между всеми пружинами характеризуется модулем накопления, а взаимодействие между всеми цилиндрами – модулем потерь.

В другой разновидности метода ДМА образец не растягивается вдоль, а скручивается вокруг продольной оси, что позволяет определить *модули сдвига*  $G^*$ ,  $G'$  и  $G''$  вместо модуля эластичности. Оба они одинаково пригодны для описания материала. При реологических исследованиях жидких систем, в которых применяют колеблющийся сдвиг, модули сдвига аналогично используют как характеристические величины для вязкоэластического поведения.

Таким образом, механическое поведение полимера сильно зависит как от скорости деформации, так и от температуры. Одним из практических примеров этого является различное поведение покрытий при испытании его эластичности по Эриксену (медленное продавливание пластины с нанесенным покрытием), с одной стороны, и при определении прочности при ударе (очень быстрое продавливание) – с другой. В первом случае имеется достаточно времени для того, чтобы в покрытии несколько уменьшились возникающие напряжения в процессе растяжения за счет процессов молекулярных перемещений или течения. Во втором случае это невозможно. Поэтому величины вдавливания при испытаниях по Эриксену обычно значительно больше, чем при ударных испытаниях.

#### 3.5.4. Температурная зависимость поведения полимеров – температура стеклования

При нагревании аморфного термопласта от очень низкой температуры он пройдет через несколько различных состояний или областей свойств (рис. 34). Причиной такого поведения является возрастающая интенсивность молекулярных движений в ходе повышения температуры.

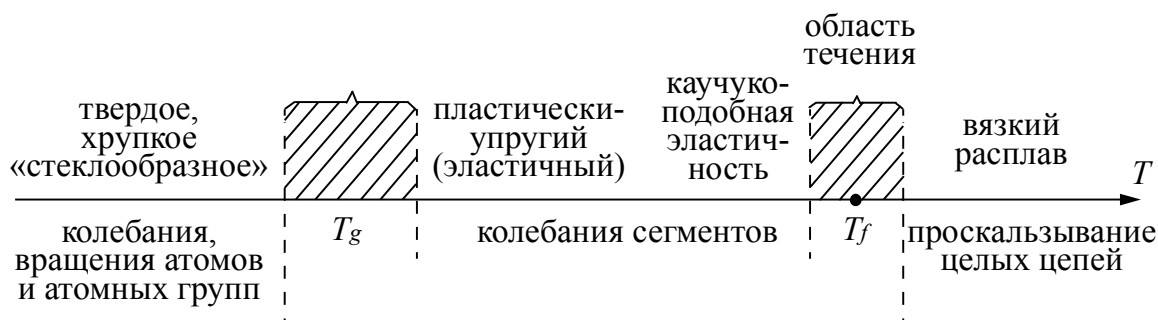


Рис. 34. Термические состояния и переходы аморфного термопласта:

$T_g$  – температура стеклования;  $T_f$  – температура текучести

При достаточно низкой исходной температуре единственными видами движений в полимерных молекулах являются вращения и колебания атомов и небольших групп атомов. Сами полимерные цепи почти неподвижны в переплетениях молекул; они «заморожены». Полимер находится в стеклообразном состоянии и является твердым и хрупким, подобно стеклу. Модуль упругости высокий, какая-либо пластическая деформация отсутствует.

При нагревании полимера выше специфической температуры можно заметить некоторое его размягчение. Теперь начинают колебаться сегменты, обуславливая появление энтропийной эластичности и пластичности, т. е. способности к постоянной деформируемости и термоформованию. Поведение полимера вязкоэластическое. При дальнейшем повышении температуры длина колеблющихся участков цепей (сегментов) увеличивается, а число контактных точек между цепями уменьшается. Полимер начинает проявлять свойства каучукоподобной эластичности.

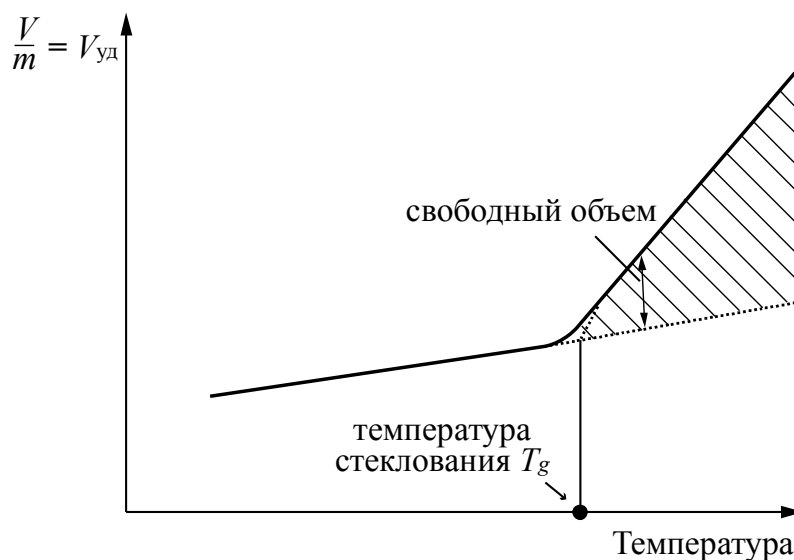


Рис. 35. Зависимость удельного объема, температуры стеклования и свободного объема от температуры

Наконец сцепление между цепями становится настолько слабым, что молекулы целиком начинают проскальзывать относительно друг друга, образуя вязкий, более или менее эластичный расплав. Дальнейшее нагревание до примерно 250°C или выше приведет к температуре разложения, при которой начнут протекать реакции фрагментации молекул (дробления) за счет

деполимеризации и / или многочисленных других реакций разложения (деструкции). Полимеры не могут кипеть или испаряться.

Температурный интервал (область) перехода от твердо-хрупкого состояния в вязко-эластическое, мягкое или наоборот называется *областью размягчения* или *перехода* или наиболее часто *областью стеклования*. Температура стеклования (glass transition temperature, glass temperature, glass point)  $T_g$  находится в этой области, хотя с физико-химической точки зрения ей нельзя дать точное определение и, следовательно, установить. Температура стеклования не является фазовым переходом второго рода, так как последний состоит из двух различных структур вещества и одной четкой температуры перехода. Стеклование же представляет собой непрерывный процесс, который не сопровождается молекулярной переориентацией. Несмотря на это, температуру стеклования можно определить различными методами, например по увеличению удельного объема (рис. 35).

Переход в вязкий расплав происходит в области текучести, а соответствующая ему температура называется *температурой текучести* (flow temperature, flow point)  $T_f$ . На рис. 35 в общем виде показаны различные состояния аморфного термопластичного полимера.

Видно, что выше области стеклования удельный объем полимера возрастает более быстро при повышении температуры по сравнению с областью ниже стеклования. С математической точки зрения это означает, что отношение  $dV_{sp} / dT$  возрастает при  $T_g$ . Это более быстрое увеличение удельного объема обусловлено интенсификацией сегментных колебаний, что приводит к появлению в полимере так называемых молекулярных полостей. Общий объем этих полостей называется *свободным объемом*, который добавляется к собственному объему молекул.

Кроме свободного объема, для определения  $T_g$  можно использовать и другие свойства полимера. В промышленности применяют метод, основанный на изменении твердости на вдавливание (термомеханический анализ (ТМА)), изменениях модулей эластичности или сдвига при динамических механических измерениях или на изменении удельной теплоемкости в методе дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

В дополнение к тому, что было сказано о температуре стеклования, следует заметить, что для сшитых полимеров также присуще стеклование. Однако, чем выше плотность сшивки, тем оно менее выражено.



### 3.5.5. Влияние значения температуры стеклования на свойства покрытий

При температуре стеклования  $T_g$  ниже температуры эксплуатации покрытия пленкообразователь будет находиться в размягченном состоянии и обладать свободным объемом, т. е. разновидностью микропористости. Результатом этого будет:

- мягкость (уязвимость к повреждениям, возможно неудовлетворительная устойчивость против слипания, плохая шлифуемость, но хорошая гибкость);
- сниженный барьерный эффект против паров воды,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$  и других веществ;
- повышенное водопоглощение и способность к набуханию в различных веществах;
- пониженная способность удерживать растворители.

При  $T_g$  выше рабочей температуры покрытия это приведет:

- к твердости (но, возможно, также к хрупкости и возникновению внутренних напряжений);
- большему барьерному эффекту;
- низкому водопоглощению и малой набухаемости;
- большей способности удерживать растворители (зависящей от условий сушки).

Значения  $T_g$  лакокрасочных пленок обычно находятся в пределах между 10 и 125°C в зависимости от химического строения и условий отверждения. Более низкие значения свойственны, например, не полностью высохшим покрытиям на основе жирных алкидных материалов, в то время как большинство покрытий из двухкомпонентных ЛКМ и отверждаемых при повышенных температурах имеют  $T_g$ , лежащую в средней или более высокой области указанного интервала.

На температуру стеклования пленкообразователя или покрытия можно влиять различными способами. Мономеры в пленкообразователях характеризуют, помимо прочего, по температуре стеклования их гомополимеров и / или по их твердости в поликонденсатах или полиаддуктах (полученных ступенчатой полимеризацией). Используя соответствующие комбинации мономеров с различными значениями  $T_g$  или твердостью, можно в определенной степени влиять на температуру стеклования пленкообразователя.

Для полимеров применима зависимость Фокса:

$$1 / T_g = W_A / T_{gA} + W_B / T_{gB} + W_C / T_{gC} + \dots, \quad (44)$$

где  $T_g$  представляет собой температуру стеклования (в градусах Кельвина) сополимера;  $T_{gA}$ ,  $T_{gB}$  и  $T_{gC}$  – температуры стеклования гомополимеров из мономеров А, В, С;  $W_A$ ,  $W_B$ ,  $W_C$  – массовые доли мономеров А, В, С в полимере.

Эту зависимость можно также использовать в случае гомогенных смесей различных пленкообразователей. Температуру стеклования смеси находят из значений  $T_g$  отдельных компонентов и их массовых соотношений.

В заключение обобщим влияние структуры макромолекул полимеров на температуру стеклования:

- 1)  $T_g$  повышается при увеличении:
  - полярности и количества водородных связей;
  - химического структурного порядка (симметрии);
  - количества коротких, жестких боковых групп (метил, фенил и т. д.) в цепи молекулы;
  - содержания негибких сомономеров;
  - молекулярной массы;
  - плотности сшивки;
- 2)  $T_g$  уменьшается при увеличении:
  - содержания гибкого сомономера (внутренняя пластификация);
  - числа разветвлений или более длинных боковых цепей.

## Глава 4

---

# ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДО-, ОРГАНО-, АЭРОДИСПЕРСНЫХ И ПИГМЕНТИРОВАННЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПОКРЫТИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

---

### 4.1. Общие сведения о пленкообразовании

Способность к пленкообразованию – одно из основных требований к ЛКМ. Под *пленкообразованием* понимают процесс перехода материала из жидкого или вязкотекучего состояния в твердое на поверхности подложки с образованием адгезированной пленки.

Пленкообразование ЛКМ осуществляется как в результате физических процессов (испарение растворителей, астабилизация и обезвоживание латексов, охлаждение расплавов, формирование покрытий коагуляцией пленкообразователей из растворов), так и в результате химических процессов (полимеризация или поликонденсация либо протекание физических и химических процессов).

Так как эксплуатационно способными считаются покрытия, в которых пленкообразователь (полимер) находится в кристаллическом, стеклообразном или высокоэластическом состоянии, пленкообразование связано с фазовыми или физическими переходами, т. е. с изменением взаимного расположения молекул и термодинамических свойств вещества.

Независимо от того, какие процессы лежат в основе пленкообразования, внешним их проявлением служит постепенное или скачкообразное увеличение вязкости материала. Если исходный материал был жидким, то на определенной стадии процесса он становится вязкотекучим, потом высокоэластическим и наконец приобретает свойства твердого стеклообразного тела.

Стеклование полимеров, как и олигомеров, определяется соотношением энергий взаимодействия и теплового движения звеньев цепей. Последнее резко уменьшается по мере увеличения длины молекулярных цепей и понижения температуры и при определенных значениях молекулярной массы или температуры пленки становится недостаточным для преодоления внутри- и межмолекулярных взаимодействий. Это приводит к уменьшению интенсивности теплового движения макромолекулярных звеньев, повышению жесткости цепей и, соответственно, росту вязкости, твердости и прочности материала.

Причиной отверждения олигомерных пленкообразователей могут быть и полимераналогичные реакции в их цепях, например окисление, сульфирование и другие, приводящие к накоплению полярных функциональных групп и в результате – к снижению подвижности макромолекул и повышению температуры стеклования полимера.

Стеклование сопровождается скачкообразным изменением удельного объема (приближением к минимуму свободного объема) и резким замедлением релаксационных процессов в полимерах. Одновременно происходит и формирование структуры (в основном неравновесной), свойственной твердому состоянию вещества.

В случае кристаллических полимеров образование твердой пленки связано с фазовым переходом I рода, которому свойственны резкое изменение энтропии, энтальпии и удельного объема материала. Термодинамический потенциал системы  $G$  при этом изменяется непрерывно, а его первые производные по температуре и давлению  $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$  и  $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_T = V$  – скачкообразно.

Кристаллизация предопределяет многообразие форм надмолекулярной организации в полимерах, которая зависит не только от состояния исходного материала – расплава или раствора, но и в большой мере от условий формирования покрытия. Существенное влияние на структурные характеристики покрытий, а также на их строение и состав оказывают растворители, разбавители и другие компоненты ЛКМ. Несмотря на одинаковую направленность процессов, а именно установление и упрочнение внутри- и межмолекулярных связей в исходном материале, пленкообразование из различных лакокрасочных систем – олигомеров, растворов, дисперсий и расплавов полимеров – имеет свои характерные особенности.

## 4.2. Пленкообразование, осуществляемое без химических превращений

Пленкообразование, при котором отсутствуют химические превращения (пленка формируется лишь за счет физических процессов), предопределяет получение обратимых (термопластичных и растворимых) покрытий. При этом свойства материала пленки во многом соответствуют свойствам исходных пленкообразователей, которыми служат преимущественно полимеры аморфного или кристаллического строения: виниловые, акриловые, полиолефины, полиамиды, полифторолефины, пентапласт, эфиры целлюлозы и др. Находят применение и олигомеры: фенолоальдегидные новолачного типа, шеллак, канифоль, битумы.

В зависимости от химической природы пленкообразующего вещества, его растворимости, термопластичности получают покрытия из растворов, расплавов, водных и органических дисперсий, аэродисперсий (порошковых систем). В большинстве случаев покрытия отличаются хорошими механическими и изолирующими свойствами, однако, как правило, имеют невысокую адгезионную прочность.

**4.2.1. Формирование покрытий из растворов пленкообразующих**  
Покрытия обычно получают путем нанесения раствора пленкообразователя, который может содержать также диспергированные пигменты и наполнители, и последующего испарения растворителя. Такой процесс формирования покрытия называется *физическим высыханием*.

Рабочая вязкость ЛКМ, наносимого распылением, составляет приблизительно  $10^{-1}$  Па·с. Еще во время полета капля ЛКМ от распылителя до субстрата значительная часть растворителя (приблизительно до 20%) испаряется из-за большой площади поверхности материала. Это значит, что вязкость ЛКМ, осевшего на субстрате, будет значительно больше  $10^{-1}$  Па·с. Достигнув субстрата, капельки растекаются и образуют сплошную пленку, из которой растворитель продолжает испаряться, вызывая дальнейшее увеличение вязкости. В начальной стадии скорость испарения растворителя зависит в основном от давления его паров и, следовательно, от взаимодействий между молекулами растворителя и полимера, а

также от соотношения поверхности и объема пленки и от концентрации растворителя в воздухе над пленкой, т. е. в конечном итоге от циркуляции воздуха. Влияние растворенного полимера невелико.

По мере уменьшения содержания растворителя повышается  $T_g$  смеси пленкообразователь – растворитель, а также вязкость пленки в соответствии с зависимостью вязкость – температура. Если температура сушки значительно превышает  $T_g$ , тогда в течение всего процесса сушки скорость диффузии растворителя внутри пленки больше скорости его испарения. В противном случае по мере протекания процесса сушки вязкость пленки возрастает до такой степени, что скорость, с которой растворитель диффундирует к поверхности пленки, становится меньше, чем скорость его испарения с поверхности. С этого момента дальнейшая скорость сушки будет лимитироваться диффузией. Поскольку скорость диффузии зависит от градиента концентрации между поверхностью (где концентрация растворителя очень низкая) и внутренней частью пленки, более обогащенной растворителем, скорость высыхания уменьшается по мере снижения концентрации растворителя в пленке.

Этот переход от скорости испарения, определяемой давлением пара, к скорости испарения, лимитируемой диффузией, часто наблюдается при достижении содержания нелетучего вещества в пределах от 40 до 60% и, естественно, зависит от конкретной системы. По мере уменьшения содержания растворителя  $T_g$  растет и, следовательно, при заданной температуре сушки разница  $(T - T_g)$  уменьшается, что в соответствии с вышеприведенной зависимостью вязкость – температура вызывает дальнейший рост вязкости. Если  $T_g$  оставшейся смеси пленкообразующее – растворитель становится равной температуре сушки  $T$ , скорость испарения, соответственно, сильно уменьшается.

Это означает, что если  $T_g$  полимера пленки выше, чем температура сушки (например, у ПММА  $T_g$  равна 105°C), то в пленке по-прежнему будет содержаться несколько процентов растворителя, даже если она будет твердой и сухой. Эти несколько процентов растворителя впоследствии испарятся полностью в течение нескольких лет (строго говоря, содержание растворителя в пленке никогда не достигает значения 0 г/см<sup>3</sup>). Если необходимо полностью удалить растворитель из пленки за небольшой промежуток времени, тогда пленку нужно нагреть до температуры, превышающей  $T_g$  чистого полимера.

**Характеристика процесса.** С кинетической точки зрения процесс испарения растворителей можно разделить на две стадии (рис. 36).

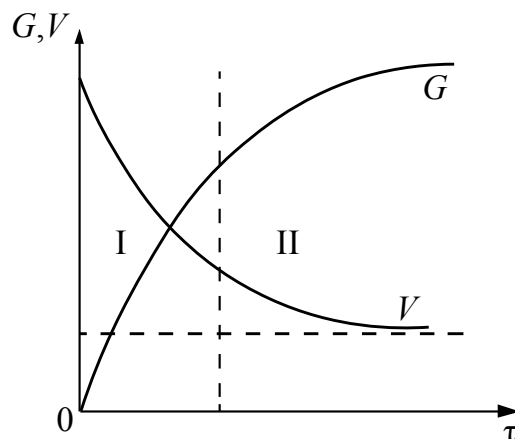


Рис. 36. Кинетика испарения растворителей  $G$  и изменения объема  $V$  ЛКМ при пленкообразовании:

I – испарение из жидкой пленки, контролируемое поверхностными явлениями; II – испарение из сформировавшейся твердой пленки, определяемое диффузионными процессами в массе полимерного материала

Первую стадию из-за низкой вязкости и наличия конвективного перемешивания раствора можно рассматривать как испарение растворителей со свободной поверхности. Скорость испарения  $W$  при этом может быть вычислена по уравнению Лангмюра – Кнудсена:

$$W = -\frac{1}{F} \frac{dG}{d\tau} = \epsilon P_0 \left[ \frac{M}{2\pi RT} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (45)$$

где  $F$  – поверхность испарения;  $G$  – масса испарившегося растворителя;  $\tau$  – время испарения;  $\epsilon$  – постоянная,  $\epsilon \leq 1$ ;  $P_0$  – парциальное давление насыщенного пара над раствором;  $M$  – молекулярная масса;  $R$  – газовая постоянная;  $T$  – температура.

Скорость испарения пропорциональна разности парциальных давлений насыщенного пара над раствором  $P_0$  и в окружающей среде  $P_s$ :

$$W = AF(P_0 - P_s), \quad (46)$$

где  $A$  – постоянная.

$P_0$  понижается с ростом концентрации пленкообразователя незначительно, поэтому скорость испарения растворителей на этой

стадии близка к постоянной; она может быть вычислена по тангенсу угла наклона прямой.

Вторая стадия испарения обычно начинается при содержании растворителя в пленке 5–15%, когда вязкость раствора становится высокой и вследствие этого не происходит его конвективного перемешивания. Скорость улетучивания растворителей на этой стадии контролируется внутренней диффузией, при этом коэффициент диффузии  $D$  изменяется с концентрацией растворителя  $C$  по экспоненциальному закону:

$$D = D_0 e^{ac}, \quad (47)$$

где  $D_0$  – коэффициент диффузии при  $C \Rightarrow 0$ ;  $a$  – постоянная, зависящая от природы полимера и растворителя.

При отвердевании пленки (переходе полимера в стеклообразное состояние) вязкость пленкообразователей достигает  $10^{11}$ – $10^{12}$  Па·с. В этих условиях коэффициент диффузии растворителей крайне мал, обычно не превышает  $10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с, что затрудняет их диффузионный перенос, особенно на последних стадиях формирования покрытий. Вследствие односторонней диффузии в пленке всегда имеет место определенный градиент концентрации растворителя по толщине: его содержание возрастает от периферии к подложке.

При использовании смеси растворителей их испарение зависит от парциального давления и молярного содержания в смеси каждого компонента  $x$ :

$$G_{\text{см}} = \sum g_i x, \quad (48)$$

где  $g_i$  – скорость испарения отдельных компонентов.

Пигментирование пленкообразующих систем замедляет испарение растворителей, особенно если используются пигменты и наполнители чешуйчатого строения (алюминиевая пудра, микро-слюда и др.). Испарение ускоряется с увеличением скорости движения воздуха  $v$  над слоем лакокрасочного материала:

$$G = \beta G_0 v^n, \quad (49)$$

где  $G$  и  $G_0$  – количество испарившегося растворителя в единицу времени в токе воздуха и в неподвижной среде;  $\beta$  – коэффициент, зависящий от концентрации пленкообразователя в растворе, обычно  $\beta < 1$ ;  $n$  – показатель, зависящий от эффективности движения воздуха (при ламинарном режиме  $n = 0,5$ , при турбулентном  $n = 0,8$ ).



**Влияние условий пленкообразования на свойства покрытий.**

Испарение растворителей сопровождается изменением многих параметров системы: уменьшается объем материала в основном за счет толщины слоя, увеличивается поверхностное натяжение, понижается температура пленки вследствие затраты теплоты на парообразование. Эти изменения сказываются на структуре и свойствах образующихся покрытий. Особенно сильно влияют на структурные характеристики и внешний вид покрытий природа растворителя, его термодинамическое «качество» по отношению к пленкообразователю, поверхностное натяжение и летучесть (скорость испарения из пленки). Наиболее качественные покрытия получаются из стабильных растворов, пленкообразование из которых не связано с фазовыми превращениями системы.

Напротив, часто встречающиеся дефекты пленок – шагренёв («апельсиновая корка»), лучевидные разводы, сотовая структура (образование так называемых ячеек Бенарда), кратеры – обычно возникают при применении недостаточно хороших в термодинамическом отношении растворителей с высоким давлением паров и низким поверхностным натяжением.

Механизм поверхностного структурообразования заключается в следующем. При улетучивании растворителя вследствие неодинаковой концентрации его в поверхностном  $C_2$  и глубинном  $C_1$  слоях создается градиент поверхностного натяжения по толщине пленки:  $\Delta\sigma = \sigma_2 - \sigma_1$  (рис. 37). Его значение тем больше, чем больше разность  $C_1 - C_2$  и чем сильнее различаются поверхностные натяжения пленкообразователя и растворителя.

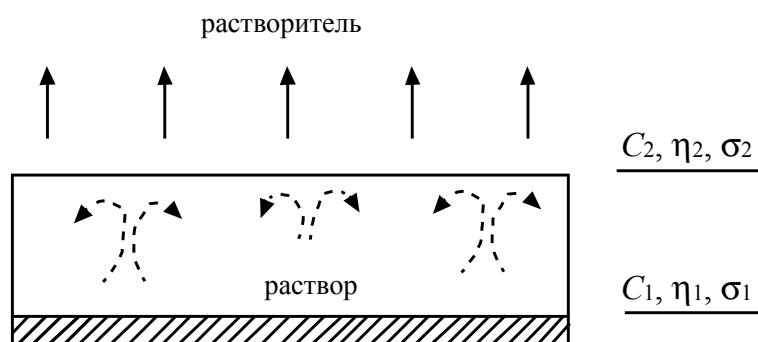


Рис. 37. Схема движения растворителя и раствора при пленкообразовании  
( $C_2 < C_1$ ;  $\eta_2 > \eta_1$ ;  $\sigma_2 > \sigma_1$ )

Наличие градиента  $\Delta\sigma$  вызывает образование турбулентных потоков в растворе, которые и создают соответствующий рельеф его поверхности. При достижении высокой вязкости ЛКМ в поверхностном слое этот рельеф фиксируется в пленке в виде соответствующего рисунка, образование которого нежелательно, поскольку снижается блеск и ухудшается внешний вид покрытия. Так, растворы полистирола и поливинилацетата в бутилацетате и метилизобутилкетоне ( $\sigma = 25\text{--}26$  мДж/м<sup>2</sup>) формируют покрытия со структурами типа «шагрень», «соты», «лучевые разводы». Напротив, при использовании менее летучего растворителя – циклогексана ( $\sigma = 34,5$  мДж/м<sup>2</sup>) образуются ровные, лишенные какого-либо рельефа пленки. Аналогичным образом замена бутилацетата в полиакрилатных красках на бутилкарбитол или его смеси с бутилцеллозольвом и этиленгликоляцетатом, характеризующиеся меньшей летучестью и большим термодинамическим сродством к пленкообразователю (сополимер БМК-5), приводит к резкому снижению волнистости пленки ( $R_{\max}$  снижается с 7 до 2 мкм), повышению глянца и отражательной способности.

Образование кратеров – результат локальной концентрации градиента поверхностного натяжения, вызванного присутствием в пленке инородных включений (микрокапли воды и другие примеси). Для исключения кратеров в состав красок вводят противократерные добавки – вещества, снижающие поверхностное натяжение пленкообразователя (кремнийорганическая жидкость ПЭС-С-1, состав БИК-344 и др.).

При использовании гидрофильных (смешивающихся с водой) и одновременно быстро испаряющихся растворителей (низшие спирты, ацетон, метилэтилкетон и др.) часто возникает дефект нитратцеллюлозных покрытий – побеление (образование белесых пятен). Это явление – результат необратимой коагуляции пленкообразователя при действии воды, сконденсированной из воздуха вследствие охлаждения пленки до температуры рособразования. Побеление не наблюдается при получении покрытий в атмосфере с низкой влажностью, а также при применении растворителей с низким давлением паров.

Особенности формирования покрытий из водных растворов пленкообразователей связаны со специфическими свойствами воды как растворителя: ее низкой температурой кипения и одновременно

низким давлением паров (2,38 кПа при 20°C), большим поверхностным натяжением (72,7 мДж/м<sup>2</sup>) и высокой теплотой парообразования (2,47 МДж/кг). Водные краски характеризуются резким нарастанием вязкости по мере испарения воды. Это затрудняет ее диффузию из внутренних слоев и замедляет пленкообразование. Оптимальным является ступенчатый режим формирования таких покрытий: удаление большей части воды при температурах до 100°C и окончательное обезвоживание и отверждение при более высоких температурах.

При формировании покрытий из растворов, как и из любых жидких лакокрасочных материалов, различают два состояния пленок: *высыхание «от пыли»*, когда пленка утрачивает липкость, и *практическое высыхание*, когда покрытие приобретает твердость, необходимую для последующей обработки изделий. Время высыхания «от пыли» обычно коррелируется с продолжительностью испарения из пленки примерно 60% растворителей, растекание же лакокрасочного материала на поверхности прекращается уже при испарении 25–30% растворителей.

О завершенности процесса формирования покрытий обычно судят по их твердости, липкости, электрическим параметрам. В исследовательской практике также пользуются спектрофотометрическим, хроматографическим и изотопным методами.

Следует учитывать, что сформированные в естественных условиях покрытия всегда содержат некоторое количество (0,1–2,0%) остаточных растворителей, которые нередко сохраняются длительное время, отрицательно сказываясь на свойствах покрытий и ухудшая гигиенические условия эксплуатации окрашенных помещений.

**4.2.2. Формирование покрытий из водорастворимых полимеров**  
Скорость испарения воды из водных ЛКМ сильно зависит от относительной влажности. При относительной влажности 70% скорость испарения весьма низкая, а при 100% вода вообще не испаряется. Снижение относительной влажности путем нагревания воздуха или конденсацией влаги довольно дорого. Поскольку дешевле увлажнять, чем осушать воздух, выгоднее составлять такие рецептуры ЛКМ, при которых оптимальные условия их применения достигаются при сравнительно высокой относительной влажности – 55%.

Из-за высокой теплоты испарения и низкой скорости потери воды при распылении или вообще при нанесении небольшие. В связи с этим, а также из-за низкого содержания нелетучих веществ, толщины влажных пленок, требуемые для получения покрытий необходимой толщины из водных ЛКМ, больше, чем в случае систем с органическими растворителями. Следовательно, нарастание вязкости водных ЛКМ в процессе нанесения будет также более медленным, чем в случае обычных систем, поэтому повышается опасность образования дефектов в виде потеков.

После нанесения ЛКМ вода испаряется медленнее, чем большинство органических растворителей. Скорость испарения можно повысить с помощью сорастворителей, образующих азеотропные смеси с водой. До тех пор, пока летучие нейтрализующие агенты не будут удалены испарением, солеобразные структуры в связующем также будут удерживать воду.

При нагревании в печи вода вначале испаряется преимущественно с поверхности покрытия, приводя к увеличению вязкости поверхностного слоя. Затем, когда вода начинает испаряться из нижних слоев покрытия, пузырьки водяного пара не всегда смогут прорваться через более вязкий поверхностный слой и в этом случае в покрытии образуются *пузырьки*. Если же они прорвутся на поверхность, то из-за слишком высокой вязкости верхнего слоя и плохой растекаемости он не сможет образовать снова гладкую поверхность. В этом случае появляются дефекты покрытия в виде кратеров. Предотвратить кратерообразование можно путем увеличения времени испарения и за счет более медленного процесса нагревания в печи. Естественно, сложность решения этой проблемы зависит от толщины покрытия. При составлении рецептуры опасность кратерообразования можно уменьшить, используя пленкообразователь с низкой  $T_g$  или вводя менее летучие сорастворители, которые поддерживают вязкость средних слоев покрытия достаточно низкой даже после испарения воды. После удаления воды и растворителей отверждение протекает аналогично описанному для обычных систем.

4.2.3. Формирование покрытий из водных дисперсий полимеров  
Водно-дисперсионные краски на основе синтетических (поливинилацетатные, бутадиенстирольные, полиакрилатные) и искусственных (алкидные, эпоксидные, эфироцеллюлозные и др.) латексов

представляют собой большую группу лакокрасочных материалов широкого назначения. В связи с тенденцией сокращения использования органических растворителей в лакокрасочных материалах производство и применение водно-дисперсионных красок неуклонно возрастают, расширяется их ассортимент.

ЛКМ водно-дисперсионного типа – двухфазные системы: дисперсной фазой служат полимер, олигомер, пигменты и другие добавки, дисперсионной средой – вода. Водные дисперсии относятся к лиофобным коллоидным системам; размер частиц (глобул) в латексах 0,01–0,25 мкм. Дисперсии имеют поверхностное натяжение порядка 35–55 мДж/м<sup>2</sup>, что выше критического поверхностного натяжения на межфазной границе полимер – среда (2–10 мДж/м<sup>2</sup> при степени адсорбционной насыщенности эмульгаторов 60–90%), и характеризуются избытком поверхностной энергии:  $\Delta G_{\text{пов}} > 0$ .

**Характеристика процесса.** Пленкообразование из водных дисперсий (латексов) полимеров рассматривается многими авторами (С. С. Воюцкий, В. И. Елисеева, В. В. Верхоланцев) как процесс ликвидации межфазной границы полимер – среда на поверхности подложки при одновременном удалении дисперсионной среды. Оно сопровождается уменьшением  $\Delta G$  ( $\Delta G \rightarrow 0$ ). Внешними признаками процесса являются уменьшение объема и оптической плотности пленок (для непигментированных образцов) и увеличение их объемного электрического сопротивления.

Пленкообразование связано с золь-гель-переходом (астабилизацией латекса) и последующим самопроизвольным сжатием (контракцией) образованного промежуточного геля до состояния монолитной пленки. Астабилизация в реальных условиях обычно достигается за счет концентрирования дисперсий (испарения воды). Однако известны и другие варианты ее осуществления: введение электролитов, нагревание, воздействие электрическим полем (переход частиц в электронеutralное состояние). На этих принципах разработаны и нашли практическое применение такие технологические процессы получения покрытий, как ионное осаждение, термоосаждение, электроосаждение.

При формировании покрытий посредством испарения воды различают три стадии (рис. 38).

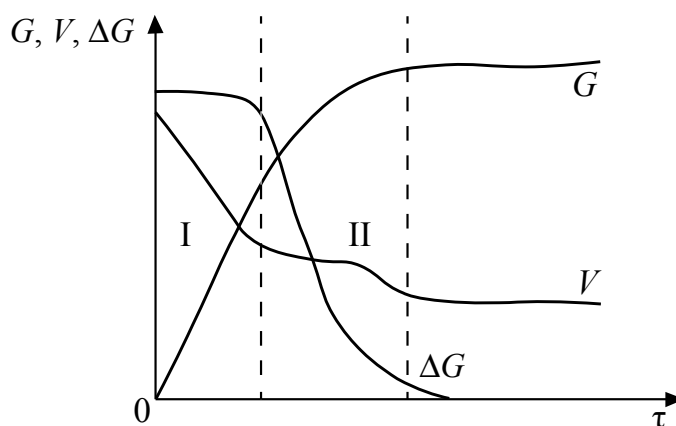


Рис. 38. Потеря воды ( $G$ ), изменение объема ( $V$ ) и поверхностной энергии ( $\Delta G$ ) латексной системы при пленкообразовании

*Первая стадия* – образование промежуточного геля – характеризуется сближением частиц и усилением взаимодействия между ними. Вязкость материала резко повышается, он становится пастообразным; содержание жидкой фазы в нем не превышает 30%. Такой процесс носит обратимый характер. Скорость испарения воды на данной стадии примерно постоянна и близка к скорости испарения ее со свободной поверхности.

*Вторая стадия* – синерезис (сжатие) промежуточного геля. При этом происходит дальнейшее удаление воды из пленки и разрушение имеющихся на поверхности глобул адсорбционно-гидратных оболочек. Коагуляционные контакты между частицами заменяются на конденсационные. Частицы деформируются: теряют шарообразную форму и принимают вид плотно уложенных многогранников (рис. 39). Образуется так называемая псевдопленка.

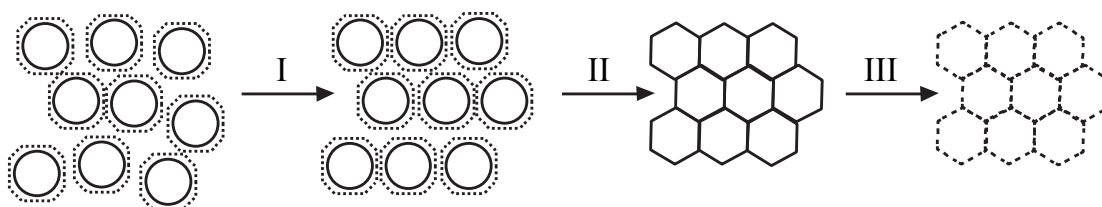


Рис. 39. Схема структурных превращений в латексной системе при образовании пленки

*Третью стадию* составляют аутогезионные процессы, заключающиеся в ликвидации межфазной границы, т. е. слиянии глобул. При этом содержащиеся на их поверхности ПАВ либо растворяются

в полимере, либо вытесняются из межглобулярного пространства, образуя самостоятельную фазу.

**Условия пленкообразования.** Слияние глобул при пленкообразовании происходит под влиянием многих действующих сил: капиллярного давления жидкости, поверхностного натяжения на границе полимер – вода, межмолекулярного взаимодействия, сил тяжести частиц. Определяющая роль, однако, отводится капиллярному, или межчастичному, давлению.

Капиллярное давление  $F$  может быть определено как

$$F = 2\sigma_{12} / r_k, \quad (50)$$

где  $\sigma_{12}$  – поверхностное натяжение на границе водная фаза – воздух;  $r_k$  – радиус капилляра, образованного частицами, он находится в прямой зависимости от радиуса частиц  $R$ .

Пленкообразование происходит тогда, когда капиллярное давление в системе превышает сопротивление деформации полимерных частиц (глобул). Отсюда условием пленкообразования можно приближенно считать

$$K\sigma_{12} / R \geq E_{\infty}, \quad (51)$$

где  $E_{\infty}$  – условно-равновесный модуль упругости полимера;  $K$  – постоянная.

Практика показывает, что пленкообразующими свойствами обладают дисперсии лишь тех полимеров,  $E_{\infty}$  которых не превышает 3–5 МПа, иначе говоря, в условиях пленкообразования полимер должен находиться в высокоэластическом или вязкотекучем состоянии. Следовательно, критерием оценки *температуры формирования покрытий*, так называемой *минимальной температуры пленкообразования* (МТП), ориентировочно может служить температура стеклования  $T_g$  полимера. Ниже приведены значения этих показателей для ряда полимеров:

	$T_g, ^\circ\text{C}$	МТП, $^\circ\text{C}$
Полиметилакрилат	2	4
Сополимер бутадиена со стиролом (35 : 65)	15	15
Сополимер бутилацетата со стиролом (45 : 55)	17	23
Полистирол	81	82
Поливинилацетат + дибутилфталат (100 : 4)	10	8
Поливинилхлорид	80	85
Поливинилхлорид + трикрезилфосфат (100 : 50)	14	15

Пленкообразующая способность дисперсий улучшается (МТП снижается) с повышением дисперсности частиц, а также при введении в латексы небольших количеств (до 5%) коалесцирующих добавок (пластификаторы, растворители). Пигменты замедляют пленкообразование и приводят к увеличению МТП. Обеспечение пленкообразования некоалесцирующих латексов (поливинилхлоридного, полистирольного) нередко достигается их сочетанием с латексами эластомеров (хлоропреновым, бутадиенстирольным и др.). Водные дисперсии кристаллических полимеров также способны формировать покрытия, однако их МТП лежит значительно выше  $T_{пл}$ , например для дисперсий полиэтилена она составляет около 160°C, полипропилена 180°C.

**Пленкообразующие добавки.** Для получения прочных пленок хорошего качества при комнатной температуре на основе дисперсий «твердых» полимеров с  $T_g > 20^\circ\text{C}$  обычно используют временные пластификаторы – растворители, которые испаряются после завершения процесса пленкообразования. В отличие от истинных пластификаторов, также применяемых для снижения минимальной температуры пленкообразования, эти растворители не остаются в пленке. Они испаряются с различной скоростью в зависимости от температуры окружающей среды, влажности, температуры кипения и остаточного давления паров. В качестве коалесцирующих добавок используются обычно различные простые и сложные, а также смешанные (простые и сложные) эфиры гликолей, такие как бутилгликоль.

Кроме того, путем сополимеризации можно получить полимерные частицы с относительно высокой  $T_g$  внутри частицы, но со сравнительно низкой  $T_g$  в их оболочке. Благодаря наличию таких мягких наружных оболочек полимерные частицы способны к слиянию уже при относительно низких температурах. Спустя некоторое время  $T_g$  в образовавшейся сплошной пленке становится одинаковой во всех ее областях. И в этом случае также можно применять коалесцирующие добавки.

Пленкообразователи в полимерных дисперсиях характеризуются большой молекулярной массой и без химического сшивания дают возможность получать покрытия с удовлетворительными механическими свойствами, однако получение трехмерных структур еще в большей степени увеличивает их стойкость к различным



воздействиям. В таких *химически отверждаемых системах*, существующих также в виде дисперсий, после коалесценции начинаются реакции образования пространственных структур, например при взаимодействии полиизоцианатов с гидроксильными группами полимера, точно так же, как протекают реакции сшивания в других химически высыхающих водоразбавляемых системах после испарения воды.

**Свойства покрытий.** На свойства покрытий влияют состав композиций и условия пленкообразования. Так, пленки, полученные из поливинилацетатного латекса при комнатной температуре, характеризуются наличием нескоалесцированных глобул; они имеют большое водопоглощение и относительно низкие значения прочности при растяжении. В отличие от них пленкам, полученным при 130°C, свойственна однородная структура (рис. 40) и, соответственно, значительно более высокие прочностные показатели и лучшая водостойкость.

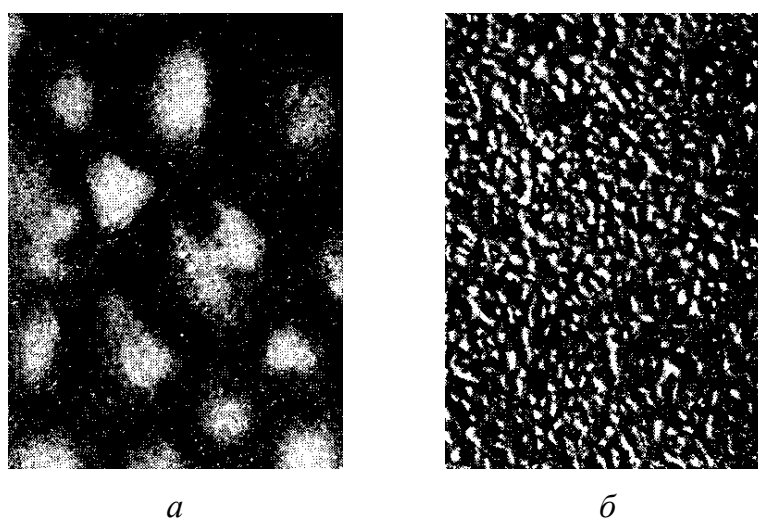


Рис. 40. Электронные микрофотографии поливинилацетатных пленок, полученных при 20°C (*a*) и 130°C (*б*)

На свойства покрытий существенно влияют также характер взаимного распределения несовместимых компонентов, строение и структура исходных латексных частиц. Как правило, глобулярная или фибриллярная структура частиц предопределяет и формирование соответствующей структуры пленок. Латексные пленки фибриллярной структуры по механическим свойствам нередко приближаются

к пленкам, полученным из растворов тех же полимеров, однако они уступают последним по водостойкости из-за наличия в их составе эмульгаторов.

Улучшение свойств покрытий может быть достигнуто структурированием полимеров, которое проводят как на стадии пленкообразования, так и при последующей термической или физической обработке пленок.

**4.2.4. Формирование покрытий из органодисперсий полимеров**  
Применяемые для получения покрытий органодисперсионные материалы изготавливают на основе как аморфных, так и кристаллических полимеров. Это двухфазные системы, занимающие промежуточное положение между коллоидными системами и грубыми дисперсиями. Размер частиц дисперсной фазы колеблется от долей микрометра до десятков микрометров. Дисперсионной средой служит органический растворитель или смесь растворителей: активного (диспергатора) и неактивного (разбавителя). Наибольшее применение в технологии покрытий получили органодисперсии фторопластов, пентапласта, поливинилхлорида, полиэтилена. Органодисперсии полимеров в зависимости от их состава относятся либо к лиофобному, либо к переходному типу.

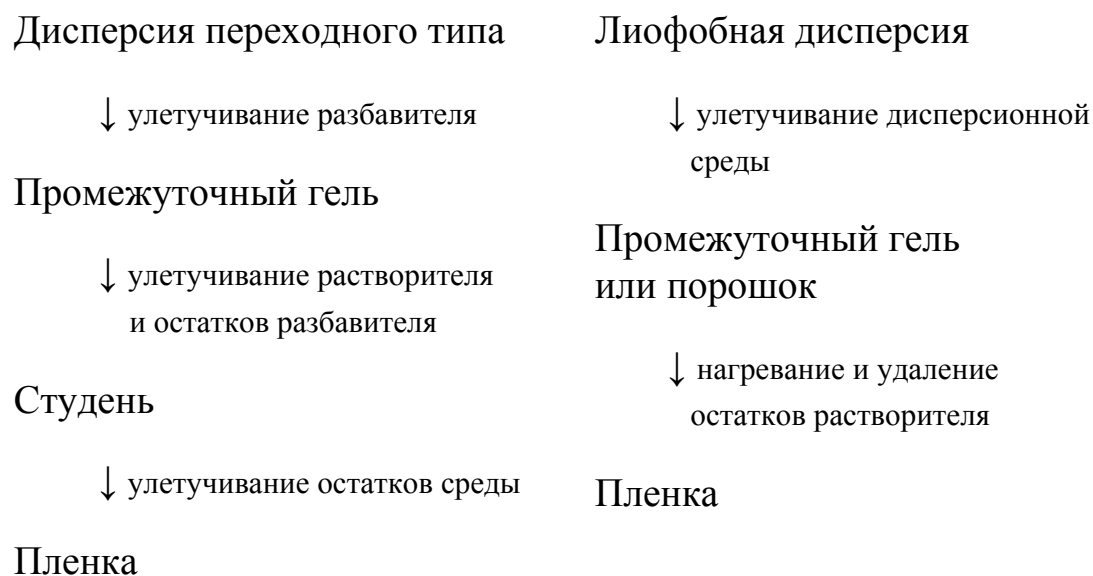
В лиофобных дисперсиях (дисперсии фторопластов) отсутствует заметный переход жидких компонентов в полимерную фазу; частицы полимера практически не набухают в дисперсионной среде. Такие дисперсии обладают большим избытком поверхностной энергии  $\Delta G_{\text{пов}}$ , которая зависит от удельной поверхности  $S_{\text{уд}}$  (дисперсности порошка) и межфазного натяжения  $\sigma$  на границе полимер – среда:

$$\Delta G_{\text{пов}} = \sigma S_{\text{уд}}. \quad (52)$$

Дисперсии переходного типа (поливинилхлоридные, полиакрилонитрильные и др.) вследствие более высокой степени взаимодействия полимерной фазы со средой (они состоят из частиц, ограниченно набухших в растворителях) имеют меньшие значения межфазного натяжения и, соответственно, более низкое значение  $\Delta G_{\text{пов}}$ . Они более стабильны кинетически, но не устойчивы термодинамически.

Формирование покрытий из органодисперсий связано с удалением дисперсионной среды и коалесценцией полимерных частиц,

т. е. золь-гель-переходом, который носит необратимый характер. В зависимости от типа дисперсии пленкообразование протекает по-разному:



Представленные варианты являются классическими примерами, но не единственными для разных типов органодисперсий. Нетрудно заметить, что формирование покрытий из дисперсий переходного типа осуществляется через стадию образования раствора, а из лиофобных дисперсий (в предельном варианте, когда отсутствует лиофилизация) – через плавление пленкообразователя. Таким образом, и в том, и в другом случае предусматривается перевод полимера на подложке в вязкотекучее состояние.

Регулирование пленкообразующих свойств обычно достигается соответствующим подбором дисперсионной среды. Высокая степень набухания частиц облегчает пленкообразование и позволяет получать покрытия при пониженных температурах. При этом важное значение имеет последовательность испарения компонентов дисперсионной среды: испарение разбавителя должно опережать испарение растворителя (рис. 41).

В большинстве случаев, однако, покрытия из органодисперсий полимеров получают при нагревании (табл. 4). Это особенно относится к дисперсиям, изготовленным на основе кристаллических полимеров. Коалесценция их частиц (формирование однофазной системы) возможна только после разрушения кристаллических образований, т. е. выше  $T_{пл}$ .

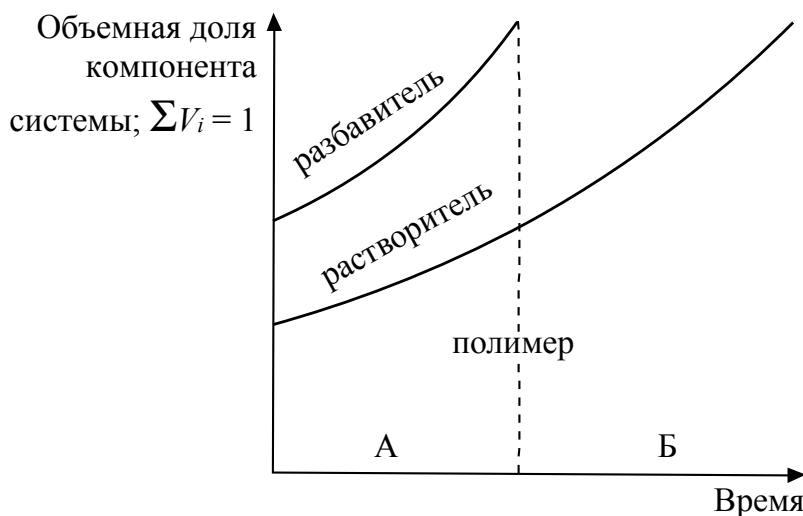


Рис. 41. Изменение состава фаз трехкомпонентной дисперсии в процессе пленкообразования:

А – дисперсия переходного типа; Б – раствор (студень)

Таблица 4

**Температура формирования покрытий из органодисперсий полимеров**

Пленкообразователь	Дисперсионная среда	Температура формирования покрытия, °С
Поливинилхлорид	Ксилол + бутиловый спирт	170–180
Полиэтилен	Толуол + трихлорэтилен	130–150
Хлорсульфированный полиэтилен	Ксилол + бутиловый спирт	20–60
Пентапласт	Трихлорэтилен + метиленхлорид	195–205
Фторопласт-3	Этиловый спирт + ксилол	260–280

Между тем степень коалесценции частиц является фактором, определяющим все основные свойства покрытий. Наиболее трудно удовлетворяется это условие в случае лиофобных дисперсий. Например, для обеспечения гарантированной сплошности покрытий дисперсии фторопластов и пентапласта наносят большим числом слоев (3–12).

#### 4.2.5. Формирование покрытий из порошковых пленкообразователей

Для получения покрытий применяются порошковые ЛКМ на основе термопластичных полимеров (полиэтилена, поливинилхлорида,

полиамидов, фторопластов и др.) и реактопластов (эпоксидных, полиэфирных, полиуретановых, полиакрилатных). Как любые порошковые тела, порошковые краски относятся к дисперсным системам, являясь грубыми дисперсиями. Вследствие того, что дисперсионной средой в них служит воздух, они обладают большим избытком поверхностной энергии: межфазное натяжение на границе с воздухом составляет 20–50 мДж/м<sup>2</sup>, что в несколько раз больше, чем у дисперсий в жидких средах.

**Характеристика процесса.** Формирование покрытий из порошковых лакокрасочных материалов связано с протеканием следующих процессов на поверхности подложки:

- 1) сжижение – переход порошкового материала в капельно-жидкое состояние (расплав);
- 2) монолитизация – слияние частиц (капель);
- 3) отверждение – переход материала из расплава в твердое состояние при охлаждении (а в случае реактопластов – и в результате химической реакции).

Обычно сжижение пленкообразователей проводят нагреванием, однако возможно применение и дозированного воздействия на порошок растворителем (парами или аэрозолем).

Поскольку порошковые краски состоят из тонко измельченных изолированных твердых частиц, они не должны слипаться при транспортировке или хранении. Поэтому  $T_g$  несшитого связующего не должна быть слишком низкой; она обычно равна приблизительно 55°C. Порошковые краски часто наносят путем электростатического распыления, особенно на металлические субстраты. При нагревании частицы коалесцируют на поверхности субстратов, образуя сплошные пленки. В случае термореактивных красок при этом одновременно протекают реакции химического отверждения с образованием сетчатой пространственной структуры полимера. Такой процесс называется *горячей сушкой*. По экономическим причинам температура печи и время горячей сушки, необходимое для коалесценции и отверждения, должны быть как можно меньшими. Верхние пределы для них могут также ограничиваться теплостойкостью субстрата (древесина, пластики). Вязкость расплава порошковой краски должна быть такой, чтобы обеспечить хороший внешний вид и как можно более равномерную толщину получаемых

покрытий. Если вязкость при горячей сушке уменьшается слишком сильно, внешний вид покрытия может быть хорошим, но их защитное действие будет плохим ввиду плохого окрашивания углов и краев (угловые и краевые эффекты).

Сокращения времени горячей сушки при пониженных температурах печи можно добиться, например, за счет применения высокореакционноспособных пленкообразователей. Однако при этом возникает опасность того, что процесс сшивания может начаться еще при экструдировании (приблизительно при  $100^{\circ}\text{C}$ ). Кроме того, при длительном хранении их молекулярная масса может увеличиться за счет медленно протекающих реакций отверждения. В случае применения подобных систем быстрое нарастание вязкости в процессе горячей сушки препятствует полной коалесценции и хорошей растекаемости.

Поэтому всегда необходимо находить компромиссное решение между требованиями хорошей стабильности при хранении, с одной стороны, и выбором наименее дорогого процесса горячей сушки – с другой. На практике применяют температуру горячей сушки, которая приблизительно на  $50^{\circ}\text{C}$  выше температуры расплава при экструдировании и приблизительно на  $70\text{--}80^{\circ}\text{C}$  выше  $T_g$ , т. е. по крайней мере примерно  $130^{\circ}\text{C}$ , хотя и ее можно уменьшить в случае применения порошковых красок, которые транспортируют и хранят при охлаждении (например, автомобильные порошковые краски).

На рис. 42 в схематическом виде показана зависимость вязкости от времени горячей сушки. После плавления вязкость вначале падает по мере повышения температуры. В то же время с ростом температуры сильно возрастает скорость реакций сшивания, которые в конечном итоге становятся настолько быстрыми, что падение вязкости из-за возрастания температуры начнет перекрываться ее увеличением вследствие повышения молекулярной массы пленкообразователя. В этот момент вязкость проходит через минимум при значениях  $5\text{--}20\text{ Па}\cdot\text{с}$ , а затем вновь начинает возрастать по мере дальнейшего протекания процесса сшивания. Реакции сшивания и, следовательно, нарастание вязкости прекращаются тогда, когда либо  $T_g$  становится выше приблизительно на  $50^{\circ}\text{C}$  температуры горячей сушки, либо когда все функциональные группы пленкообразователя полностью прореагировали.

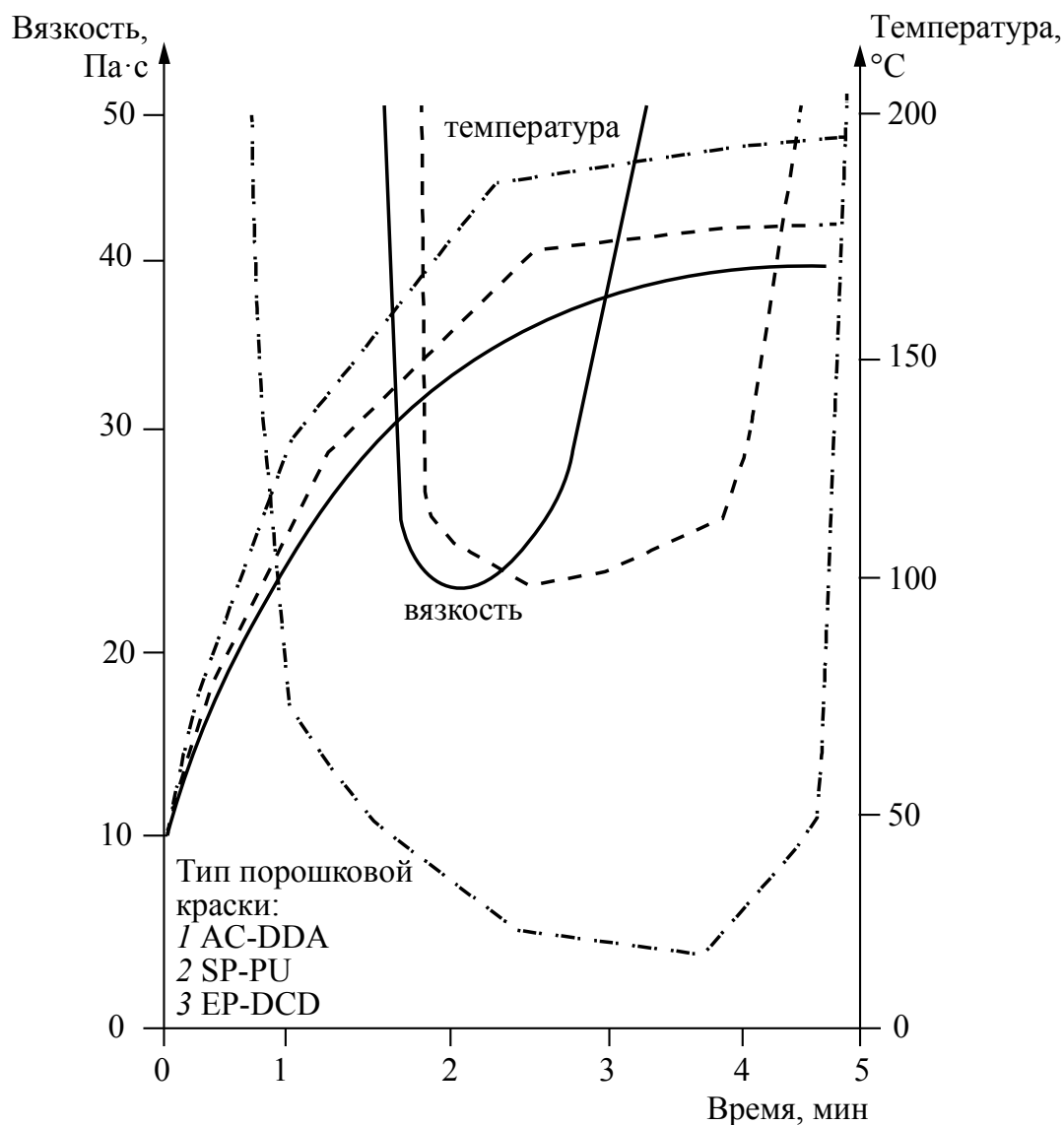


Рис. 42. Изменение вязкости порошковой краски и температуры изделия в зависимости от продолжительности отверждения

Общим правилом является то, что чем быстрее нагревают порошковую краску, тем более глубоким и узким будет минимум. Растекание и смачивание субстрата определяется величиной наименьшей вязкости и временем для ее достижения. С этой точки зрения более глубокий минимум вязкости является более предпочтительным.

Движущей силой коалесценции и растекания является поверхностное натяжение. Площадь поверхности покрытия после коалесценции несравнимо меньше, чем огромная площадь поверхности

порошковых частиц. Поэтому высокое поверхностное натяжение способствует коалесценции и выравниванию расплавленной пленки. На рис. 43 показано влияние вязкости расплава и поверхностного натяжения на внешний вид покрытия из порошковой краски.

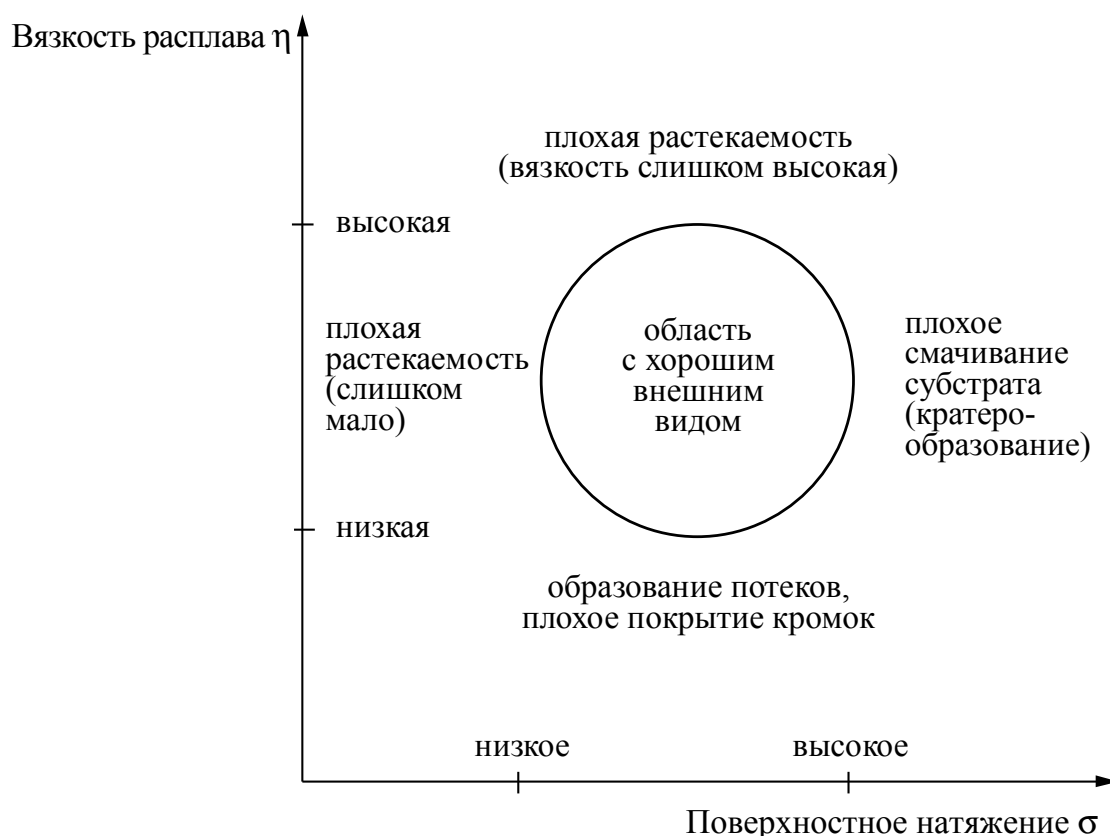


Рис. 43. Зависимость качества поверхности покрытия из порошковой краски от поверхностного натяжения и вязкости расплава

Температурная зависимость вязкости расплавов полимеров описывается формулой (53), концентрационная для растворов – уравнением (54):

$$\lg \eta = K C^{\alpha}, \quad (53)$$

где  $K$  и  $\alpha$  – постоянные;  $C$  – концентрация раствора полимера.

Таким образом, для каждого полимера экспериментально или расчетным путем по вязкости могут быть найдены примерные значения минимальной температуры пленкообразования  $T_{\text{по}}$  или концентрации раствора (геля), при которых обеспечивается слияние частиц.



Процесс слияния частиц с удовлетворительной скоростью происходит в вязкотекучем состоянии полимеров, когда их вязкость достигает  $10^2$ – $10^3$  Па·с. Время полного слияния частиц  $\tau_{\text{по}}$  при заданной температуре может быть найдено по уравнению Френкеля:

$$\tau_{\text{по}} = K\eta R / \sigma, \quad (54)$$

где  $K$  – постоянная;  $\eta$  – вязкость полимера;  $R$  – радиус частиц;  $\sigma$  – поверхностное натяжение расплава на границе с воздухом.

Поверхностная энергия  $\Delta G_{\text{пов}}$ , освобождающаяся в результате сокращения поверхности частиц при их слиянии, является функцией поверхностного натяжения расплава  $\sigma$ , радиуса частиц  $R$  и радиуса поверхности контакта частиц  $x$  (рис. 44):

$$\Delta G_{\text{пов}} = \sigma(1/x - 1/R). \quad (55)$$

$\Delta G_{\text{пов}}$  быстро уменьшается во времени в связи с ростом  $x$  и резким уменьшением капиллярных сил (капиллярное давление  $\Delta p = 2\sigma / r$ ).

Процесс слияния частиц обычно контролируют по изменению отношения  $x/R$ , удельного объема  $\Delta V/V$ , оптической плотности, светоотражения, теплопроводности, электрической проводимости, звукопроницаемости слоя порошка. Поскольку полимерам свойственен массоперенос по механизму вязкого течения, временная зависимость этих показателей имеет следующий вид:

$$(x/R)^2 = A\tau_{\text{по}}; \quad (56)$$

$$\Delta V/V = B\tau_{\text{по}}, \quad (57)$$

где  $A$  и  $B$  – постоянные.

Оценивая изменение свойств порошкового материала при нагревании или при воздействии растворителей, можно судить о завершенности процесса и определить значения минимальной температуры  $T_{\text{по}}$  (рис. 45) и продолжительности  $\tau_{\text{по}}$  пленкообразования; они экспоненциально связаны между собой:

$$\tau_{\text{по}} = Ae^{E_{\text{по}}/RT_{\text{по}}}. \quad (58)$$

Таким образом, формирование покрытий из любого порошкового пленкообразователя может быть проведено в широком интервале температур, однако продолжительность процесса при этом сильно различается. Например, покрытия из поливинилбутиральной краски ПВЛ-212 можно получить при 170 и 250°C, время слияния частиц при этом составляет соответственно 30 и 3 мин.

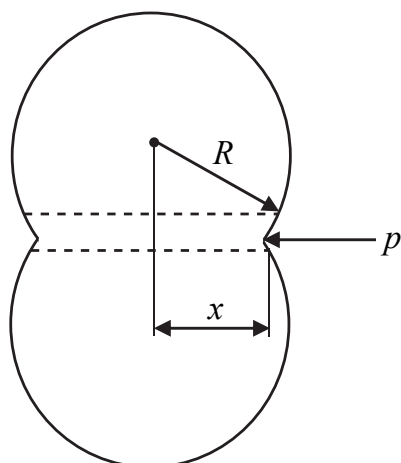


Рис. 44. Схема слияния двух частиц (капель) при пленкообразовании

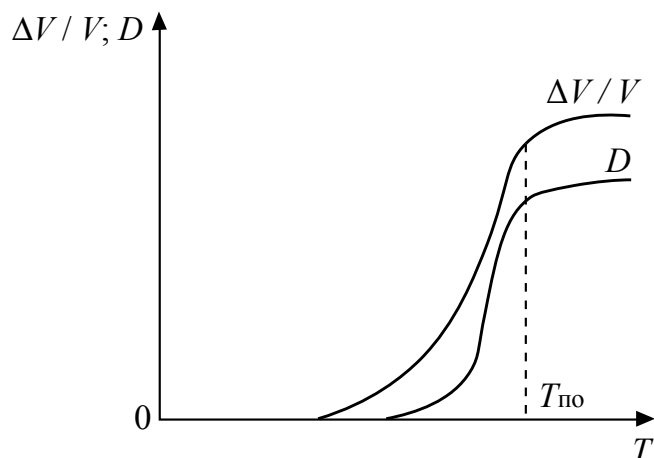


Рис. 45. Температурная зависимость изменения удельного объема ( $\Delta V/V$ ) и светопропускания ( $D$ ) слоя порошкового материала

Скорость слияния частиц можно регулировать путем изменения их размера, вязкости и поверхностного натяжения расплава полимера. Высокодисперсные порошки формируют покрытия значительно быстрее и при более низких температурах, чем грубодисперсные. Например, покрытия из порошковой полиэтиленовой краски с размером частиц 1–5 мкм легко получаются при 180–190°C; при размере частиц 50–250 мкм необходимо нагревание до 220–240°C. Вязкость – наиболее легко регулируемый параметр – снижают использованием пленкообразователей с меньшей молекулярной массой, введением пластификаторов, модификаторов, применением более высоких температур или более активных растворителей. Наполнение отрицательно сказывается на пленкообразовании.

Наиболее медленно и при высокой температуре формируются покрытия из полимеров с большой молекулярной массой, особенно фторопластов (в этом случае сплавление проводят при температурах 300–350°C в течение 20–40 мин). Напротив, слияние частиц олигомеров протекает с большой скоростью уже при температурах 80–120°C. Образование покрытий с участием растворителей (выдержка в их парах или аэрозоле) в зависимости от вида пленкообразователя проходит при 20–120°C и объемной концентрации полимеров в растворе (геле) 30–80%. Время формирования такого покрытия

$$\tau_{\text{по}} = \tau_{\text{н}} + \tau_{\text{с}} + \tau_{\text{и}}, \quad (59)$$

где  $\tau_{\text{н}}$  и  $\tau_{\text{и}}$  – время набухания частиц и время испарения растворителя из пленки соответственно.

При получении покрытий трехмерного строения лимитирующей стадией пленкообразования является образование пространственно-сшитого полимера. Реакция «сшивания», связанная с ростом вязкости системы, должна протекать лишь после завершения процесса слияния частиц, в противном случае не удастся получить качественных покрытий. Общее время формирования покрытия в этом случае складывается из времени слияния частиц  $\tau_c$  и времени образования пространственной (трехмерной) структуры пленки  $\tau_{тр}$ :

$$\tau_{по} = \tau_c + \tau_{тр}. \quad (60)$$

При технологической оценке процесса к этому времени неизбежно прибавляются затраты времени на нагревание полимерного материала и подложки до  $T_{по}$  и их последующее охлаждение до комнатной температуры.

### **4.3. Пленкообразование, осуществляемое в результате химических превращений**

Данный вид пленкообразования предусматривает проведение химических реакций с мономерами или олигомерами в тонком слое на подложке, в результате которых образуются линейные, разветвленные или пространственно-сшитые полимеры. Наибольший интерес представляет получение покрытий пространственной (трехмерной) структуры путем либо прямого взаимодействия полифункциональных мономеров, либо сшивания предварительно сформированных линейных или разветвленных макромолекул с «открытой» цепью. Образование полимеров может происходить в результате реакций гомополимеризации, сополимеризации (в том числе блочной и привитой), поликонденсации, солеобразования или протекания нескольких реакций одновременно.

Скорость пленкообразования зависит от молекулярной массы исходных пленкообразователей, их реакционной способности, удельной функциональности, присутствия ускоряющих (катализирующих и иницирующих) агентов. Протекание процесса в тонком слое имеет свои особенности:

1) вследствие большой удельной поверхности пленки возможно улетучивание компонентов, это особенно важно учитывать при использовании мономеров с высоким давлением паров;

2) сильное влияние оказывает внешняя среда, особенно кислород и содержащаяся в воздухе вода; оно может быть как положительным, так и отрицательным;

3) возможно катализирующее или ингибирующее влияние поверхности подложки.

Продолжительность формирования покрытий во всех случаях определяется скоростью протекания химических реакций, а их свойства – степенью завершенности процесса. Адгезионная прочность получаемых при этом покрытий, как правило, высокая.

Существует некоторое противоречие между реакционной способностью лакокрасочных материалов при пленкообразовании и их стабильностью в условиях хранения. Склонность лакокрасочного материала к отверждению в равной степени проявляется как в пленочном состоянии на подложке, так и при его нахождении (хранении) в массе. Выход из этого противоречия достигается разными путями.

1. Использование компонентов внешней среды в качестве агентов пленкообразования. Примером может служить отверждение растительных масел и алкидов под влиянием кислорода воздуха и полиуретановых олигомеров водой из воздуха. При этом в одном материале удастся сочетать стабильность при хранении в массе и способность к отверждению в тонком слое.

2. Использование лакокрасочных материалов в виде двух- и многоупаковочных составов, проявляющих реакционную способность после смешения компонентов (эпоксидные и полиэфирные лаки и краски, большинство полиуретановых составов и др.).

3. Применение при формировании покрытий энергетических воздействий: нагревания, УФ- и радиационного облучения, пропускания электрического тока и других, которые лакокрасочный материал не испытывает при хранении.

Независимо от условий осуществления процесса пленкообразования всегда стремятся к его ускорению и проведению с минимальными энергетическими затратами.

#### 4.3.1 Системы с низким и средним сухим остатком

Основным недостатком физически высыхающих ЛКМ является низкое содержание нелетучих веществ вследствие того, что пленкообразователи обладают большой молекулярной массой (требуемой

для достижения хороших физико-механических свойств пленок), и необходимость иметь низкую вязкость при нанесении. Напротив, пленкообразователи со значительно меньшей молекулярной массой могут применяться в химически отверждаемых ЛКМ, содержание нелетучих веществ в которых значительно больше, чем в растворах полимеров, высыхающих только за счет физических процессов. Высокая молекулярная масса, необходимая для обеспечения хороших физико-механических свойств пленок, достигается у них только в процессе химической сушки, т. е. при протекании химических реакций, приводящих к химическому сшиванию макромолекул.

**Влияние плотности сшивки.** Рецепт ЛКМ зависит от требуемых физико-механических свойств готовых покрытий. Последние обусловлены целым рядом факторов, таких как химическая природа пленкообразователя или присутствие наполнителей. Существенное влияние оказывают также плотность сшивки и температура стеклования  $T_g$  отвержденного пленкообразователя.

Плотность сшивки можно выразить в виде числа мономерных звеньев, находящихся между двумя узлами сшивания, или как число межузловых цепей в единице объема. Она зависит:

- от средней молекулярной массы пленкообразователя;
- их средней функциональности;
- доли прореагировавших молекул.

Первые два показателя характеризуют эквивалентными массами, которые означают количество пленкообразователя в граммах, содержащее точно 1 моль функциональных групп, например эпоксидная эквивалентная масса. Если компоненты пленкообразователя находятся в стехиометрических соотношениях, плотность сшивки можно рассчитать, исходя из эквивалентных масс участвующих реагентов, стехиометрии реакции и плотности пленки. В идентичных системах чем выше плотность сшивки, тем тверже покрытие и больше модуль упругости. Однако следует обеспечить условия для полного завершения реакций сшивания, так как в противном случае не будет достигнута необходимая плотность сшивки. Ситуация еще больше усложняется тем, что реакции сшивания могут быть обратимыми, зависящими от условий их проведения, а также протекания побочных реакций, которые при неправильно выбранных условиях сушки приведут к слишком большой или же слишком низкой плотности сшивки.

Температура стеклования покрытия зависит от химического строения пленкообразователя, плотности сшивки и присутствия свободных концов цепей и циклических сегментов. Чем больше плотность сшивки, тем выше  $T_g$ . Циклические сегменты также оказывают положительное влияние, в то время как свободные концы цепей уменьшают  $T_g$ .

**Последовательность процессов пленкообразования.** Процесс пленкообразования ЛКМ с низким и средним сухим остатком начинается с испарения растворителей. На этой фазе испарения процесс пленкообразования определяется теми же факторами, что и в случае физически высыхающих систем. Однако, поскольку  $T_g$  в этом случае до сшивания не такая высокая, как у физически высыхающих пленкообразователей (из-за низкой молекулярной массы и большого числа свободных концов цепей в пленке), вязкость пленки сохраняется сравнительно низкой, что облегчает выделение растворителя. Для дальнейшего анализа процесса необходимо отдельно рассмотреть процесс образования пространственной трехмерной структуры полимера при комнатной и повышенной температурах.

**Отверждение при комнатной температуре.** В случае отверждения при комнатной температуре сшивание начинается сразу на стадии испарения. Молекулярная масса и плотность сшивки увеличиваются одновременно с уменьшением числа свободных концов цепей, что приводит к повышению  $T_g$ . По мере развития процесса сшивания молекулярная масса полимера возрастает до такой степени, что он становится нерастворимым и образуется гель. Так как подвижность молекул в геле остается по-прежнему достаточно высокой, то их функциональные группы способны сближаться и реагировать дальше. Реакция сшивания продолжается, и  $T_g$  продолжает соответственно возрастать.

В большинстве случаев  $T_g$  отвержденного пленкообразователя, не содержащего растворитель, выше комнатной температуры. Так как вязкость пленки продолжает увеличиваться, скорость сшивания в конечном итоге станет лимитироваться скоростью сближения функциональных групп, которая зависит от подвижности молекул пленкообразователя. Когда  $T_g$  достигает величины приблизительно на 50°C выше температуры сушки, реакции сшивания

прекращаются, даже если еще не все функциональные группы прореагировали. В предельных случаях  $T_g$  самого связующего без растворителя может быть уже настолько выше температуры сушки, что реакция сшивания останавливается сразу, как только испарится растворитель. При этом пленка будет сухой, но не достаточно сшитой, а сформированное покрытие будет мягким и не достигшим требуемых механических и химических свойств. Поэтому необходимо четко понимать различие между покрытием сухим и отвержденным.

**Отверждение при горячей сушке.** В случае ЛКМ горячей сушки, параметры которых, характеризующие процесс пленкообразования, приведены на рис. 46, окрашенный субстрат нагревают после фазы испарения. Это приводит вначале к падению вязкости пленки.

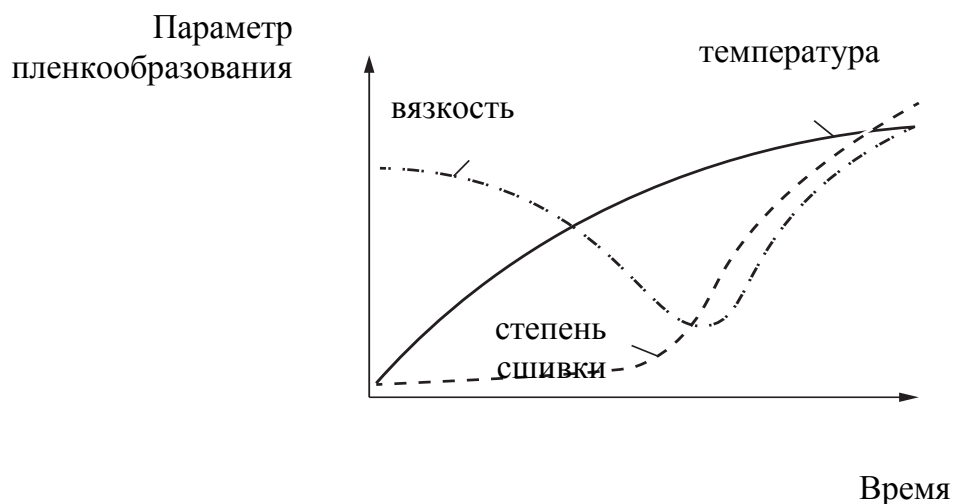


Рис. 46. Изменение степени сшивания, вязкости и температуры в зависимости от времени горячей сушки

Падение вязкости продолжается даже после начала реакций сшивания. По мере повышения температуры реакции сшивания становятся настолько быстрыми, что падение вязкости, обусловленное повышением температуры, прекращается и даже более чем компенсируется ростом вязкости вследствие увеличения температуры стеклования. Поэтому вязкость пленки начнет снова возрастать. После достижения пленкой температуры сушильной камеры

последующие процессы аналогичны тем, которые протекают в случае отверждения при комнатной температуре.

По мере продолжения реакций сшивания  $T_g$  и, следовательно, вязкость продолжают расти до тех пор, пока либо все функциональные группы не прореагируют, либо  $T_g$  не станет опять приблизительно на 50°C выше температуры горячей сушки. В этот момент вязкость асимптотически достигает максимума.

#### 4.3.2. Системы с высоким сухим остатком

Обычно количество растворителя, которое испаряется на пути от распылителя до субстрата, при нанесении распылением систем с высоким сухим остатком намного меньше, чем в случае ЛКМ с низким сухим остатком. Поэтому вязкость свеженанесенного покрытия повышается не так быстро. Хотя для получения сухих пленок из ЛКМ с высоким сухим остатком той же толщины требуются меньшие толщины исходных пленок. Предотвратить потеки в этом случае труднее, чем при использовании систем с низким сухим остатком.

Одной из причин указанных малых потерь растворителя является его низкая концентрация. Другая причина может заключаться в том, что во многих системах с высоким сухим остатком концентрация связующего настолько высокая, что удаление растворителя контролируется диффузией даже при распылении.

В отличие от ЛКМ с низким сухим остатком, испарение растворителя в случае систем с высоким сухим остатком вряд ли можно описать как процесс физического высыхания. В то время как в случае систем с низким сухим остатком само удаление растворителя достаточно для образования более или менее сухой (несшитой) пленки, в системах с высоким сухим остатком  $T_g$  настолько ниже температуры окружающей среды в течение всего процесса испарения, что пленкообразование в обычном понимании вообще вряд ли происходит. Покрытие из такого ЛКМ остается «открытым» более продолжительное время, и процесс пленкообразования, который в этом случае состоит только из сшивания, замедляется как по времени, так и по температуре (в случае горячей сушки). В конечном итоге спустя некоторое время (вплоть до двух недель) образуется покрытие, сравнимое с покрытием из систем с низким сухим остатком.



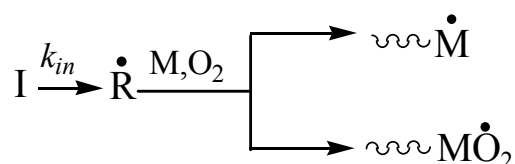
## 4.3.3. Полимеризация на поверхности субстрата

**Характеристика процесса.** Покрытия путем полимеризации на подложке получают из многих пленкообразователей: масляных, алкидных, ненасыщенных полиэфирных, эпоксидных, полиуретановых, олигоэфиракрилатных, жидких каучуков. В последнее время большое внимание привлекли виниловые, акриловые, аллиловые и другие мономеры; их применяют как в конденсированной (жидкой) фазе, так и в состоянии пара, получаемого нагреванием мономеров или разложением (эмиссией) полимеров в вакууме. Полимеризационные процессы, протекающие на подложке, лежат в основе многих химических превращений полимеров и олигомеров, пленкообразование из которых проведено другими способами, например из раствора, расплава, дисперсии и т. д.

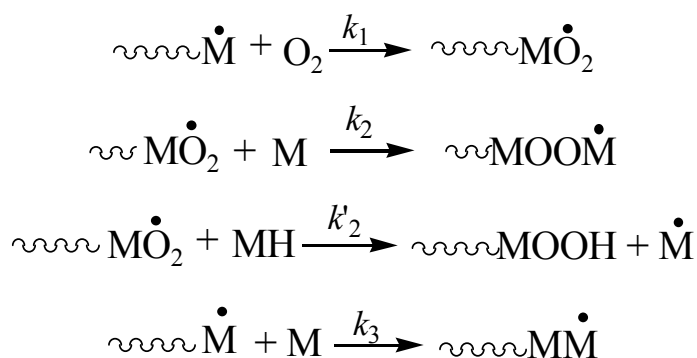
Полимеризация на подложке привлекает многими достоинствами: отсутствием (или минимальными затратами) растворителей, возможностью получения покрытий пространственной структуры в широком интервале толщин (от долей микрометра до десятков микрометров), их хорошей адгезией. Вместе с тем возникает ряд сложностей и ограничений, обусловленных большой удельной поверхностью образца и связанным с этим влиянием кислорода воздуха (ингибированием процесса), а также возможным улетучиванием пленкообразователя. Снижения летучести обычно добиваются тем, что используют материалы с низким давлением паров (олигомеры с молекулярной массой 500 и более, твердые мономеры и т. д.). Нередко прибегают и к проведению процесса в герметичных условиях или в атмосфере инертного газа, что, однако, менее удобно в условиях производства.

Кислород воздуха можно считать непосредственным участником пленкообразования, формирования структуры и свойств пленок, он может как ускорять, так и ингибировать процесс полимеризации. Ингибирующее влияние кислорода на полимеризацию особенно сильно проявляется в случае винильных мономеров. Механизм их инициированной полимеризации в присутствии кислорода воздуха описывается следующей схемой.

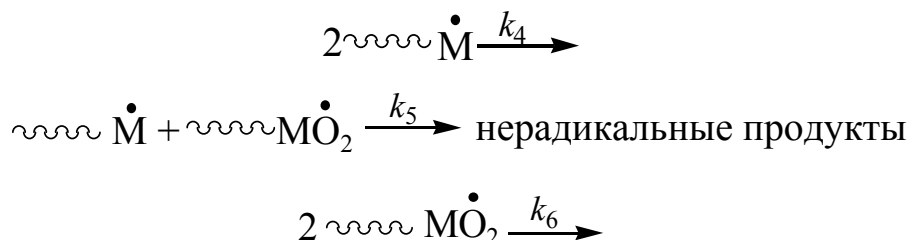
Иницирование:



Рост цепи:



Обрыв цепи:



Поскольку скорость взаимодействия кислорода с радикалами растущей цепи крайне велика (во многих случаях  $k_1 \geq 10^7$  л/(моль·с)), вероятность протекания реакции гомополимеризации становится небольшой и лимитирующее значение в росте цепи приобретает реакция оксиполимеризации.

Степень ингибирующего влияния кислорода воздуха на процесс полимеризации мономеров определяется соотношением скоростей роста цепи в отсутствие  $w_3$  и в присутствии  $w_2$  кислорода:

$$\frac{w_3}{w_2} = \frac{k_3}{k_4^{0,5}} \div \frac{k_2}{k_5^{0,5}} \approx \frac{k_3}{k_2}.$$

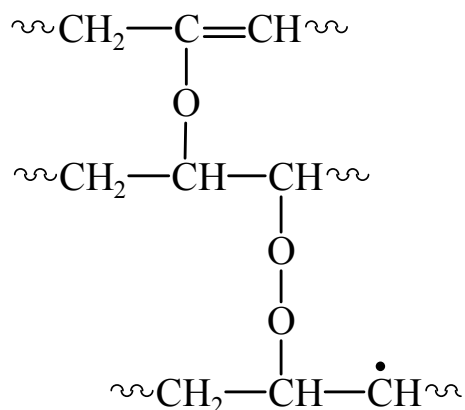
Значения  $k_3 / k_2$  для ряда мономеров:

Стирол	1,2
Акрилонитрил	28
Метилметакрилат	72
Винилацетат	440
Метакрилат	1200

При использовании мономеров и олигомеров с сопряженной системой двойных связей (аллиловые эфиры, эфиры высших жирных кислот, изомеризованные растительные масла, алкиды и др.)



На второй стадии протекает комплекс химических превращений, приводящих к образованию полимерных продуктов, в первую очередь в результате реакции сополимеризации непредельных гидропероксидов с кислородом:



Окисление соединений аллильного типа способствует пленкообразованию и в результате накопления в пленкообразователе полярных кислородсодержащих групп, в том числе гидро- и полипероксидов – инициаторов радикальных процессов. Рост количества полярных групп приводит к усилению межмолекулярного диполь-дипольного взаимодействия, что вызывает повышение температуры стеклования и твердости материала пленки за счет чисто физических процессов. Такой механизм пленкообразования, в частности, проявляется у олигопиперилена, полиизобутилена и нефтеполимерных смол.

Пленкообразование с получением трехмерных полимеров имеет автокаталитический характер и сопровождается гель-эффектом. Вначале полимеризация протекает в кинетическом режиме (скорость связывания кислорода отстает от скорости его диффузии), затем – в диффузионном (скорость связывания кислорода лимитируется его диффузией).

Коэффициент диффузии кислорода в исходных мономерах составляет  $10^{-4}$ – $10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с, растворимость 10 моль/м<sup>3</sup>; в полимерах эти значения снижаются соответственно на 4–5 и 1–2 порядка.

С переходом из кинетического режима в диффузионный роль кислорода постепенно нивелируется; преобладает гомополимеризация над оксиполимеризацией. Например, у олигоэфиракрилатов (которые удовлетворительно отверждаются на воздухе) в начальный (индукционный) период на один акт (1) приходится 4–9 актов (3).

Если довести превращение до образования 50–80% нерастворимого полимера, то число актов (3) может достигнуть 50. Неравномерность окисления проявляется и по глубине покрытий: верхняя часть пленок всегда более обогащена кислородными соединениями, чем нижняя.

Полимеризация на подложке сопровождается изменением свойств пленкообразователей (рис. 47). К моменту завершения формирования покрытия степень использования двойных связей (степень превращения) никогда не достигает 100%, поэтому пленка остается потенциально реакционноспособной.

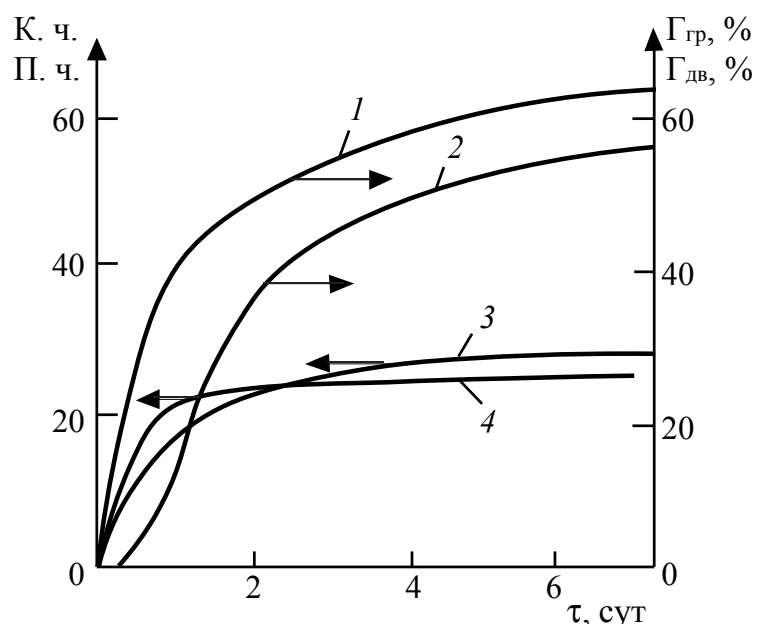


Рис. 47. Зависимость степени превращения двойных связей  $\Gamma_{дв}$  (1), количества трехмерного полимера  $\Gamma_{тр}$  (2), кислотного К. ч. (3) и пероксидного П. ч. (4) чисел олигооктадиена от продолжительности пленкообразования при 20°C

Отношение скоростей накопления трехмерного полимера  $v_{тр}$  в пленке и расходования двойных связей  $v_{дв}$  характеризует относительную степень структурирующих и окислительно-деструктивных процессов. Это отношение условно может быть принято за критерий пленкообразования олигомеров  $g$ :

$$g = \frac{V_{тр}}{V_{дв}} = \frac{d\Gamma_{тр}}{d\Gamma_{дв}}, \quad (61)$$

где  $\Gamma_{тр}$  и  $\Gamma_{дв}$  – соответственно содержание трехмерного полимера и степень превращения двойных связей, %.

Чем больше  $g$ , тем выше пленкообразующие свойства олигомера, тем большую практическую ценность он представляет как пленкообразователь.

При пленкообразовании получают низкомолекулярные жидкие и газообразные летучие продукты, испарение которых нередко не компенсирует привеса пленки за счет присоединения кислорода воздуха. В результате полимеризация протекает с увеличением объема и массы образца. Выделение низкомолекулярных продуктов и, следовательно, протекание химических реакций наблюдаются и после завершения процесса пленкообразования. Так, в случае масляных покрытий холодной сушки в первые 20–30 сут эксплуатации количество летучих продуктов (пропионовый, капроновый и валериановый альдегиды, муравьиная кислота и др.) достигает  $4 \cdot 10^{-2} \text{ \%/сут}$ , к концу третьего месяца  $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ \%/сут}$ .

**Способы проведения процесса.** Пленкообразование на подложке можно осуществить при соблюдении следующих условий:

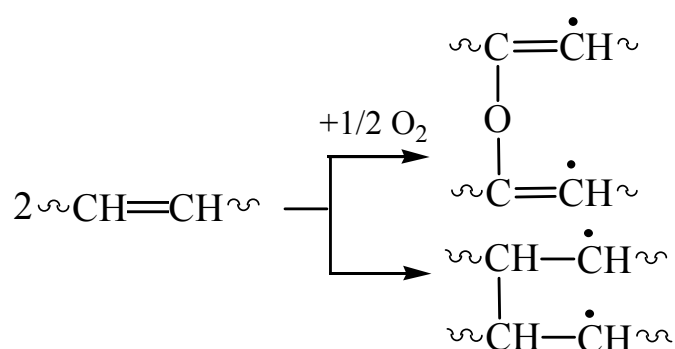
1. Правильный выбор пленкообразующих веществ. По данным М. М. Могилевича, наибольший интерес представляют мономеры и олигомеры с сопряженными двойными связями, имеющие следующие заместители в  $\alpha$ -положении:  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{COCH}_3$ . При их применении наблюдается минимальный индукционный период полимеризации, достигаются наиболее высокие выход трехмерного полимера и степень превращения двойных связей при небольшой степени окисления пленкообразователя, что положительно сказывается на свойствах покрытий.

2. Обеспечение высокой скорости генерирования свободных радикалов посредством введения ускорителей (сиккативы, пероксидные и другие инициаторы полимеризации, хелатные соединения поливалентных металлов), а также применением методов энергетического инициирования – термического, фотохимического, радиационного, действием коронного разряда, потока ускоренных электронов, акустического или магнитного поля.

3. Устранение или максимальное уменьшение доступа кислорода воздуха путем экранирования жидкой пленки введением всплывающих добавок, загущения (повышения вязкости) материала, проведения процесса в вакууме или в инертной среде – для ингибируемых кислородом пленкообразователей. Обеспечение доступа кислорода воздуха путем уменьшения толщины покрытия и

создания движения воздуха над поверхностью – для неингибируемых кислородом пленкообразователей.

Следует отметить, что при сильных энергетических воздействиях (ионизирующее излучение, высокотемпературный нагрев и др.) ввиду больших скоростей инициирования и роста цепи влияние кислорода воздуха на процесс полимеризации существенно уменьшается. Как показал А. Я. Дринберг, при температурах 300°C и выше вследствие неустойчивости гидропероксидов полимеризация масляных пленкообразователей протекает в основном по схемам



Покрываются ускоренно, они содержат меньше кислорода. Это наглядно видно, в частности, на пленках, полученных из льняного масла (содержание кислорода в льняном масле 15,8%):

Температура, °C	20	125	300	400	500
Время пленкообразования, мин	14 400	390	3	1	0,7
Содержание кислорода в пленках, %	30,8	28,3	23,2	21,4	21,4

Активация двойной связи может быть достигнута химической модификацией мономеров и олигомеров. Так, при переводе кислых эфиров малеиновой кислоты, моноаллиловых эфиров дикарбоновых кислот, а также кислот акрилового ряда из кислотной в солевую форму их реакционная способность при полимеризации резко возрастает. Солевые формы в процессе получения покрытия могут образовываться в результате самопроизвольного взаимодействия пленкообразователей с металлической подложкой, поэтому при нагревании полимеризация протекает с высокой степенью превращения (рис. 48).

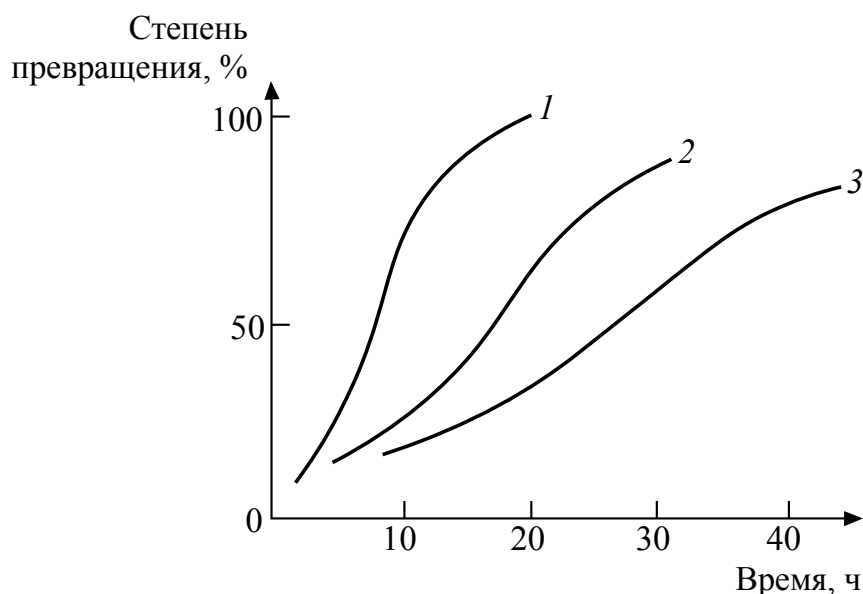


Рис. 48. Кинетика полимеризации монометилmaleината (1), винилуксусной кислоты (2) и моноаллилоксалата (3) на поверхности стали

Солеобразование может служить самостоятельной реакцией, приводящей к пленкообразованию. Так, в частности, образуют покрытия низкомолекулярные карбоновые и оксикарбоновые кислоты, являющиеся продуктами окисления керосина при добавлении к ним оксидов поливалентных металлов (ZnO, CaO и др.).

#### 4.3.4 Поликонденсация на поверхности субстрата

Поликонденсацией на подложке получают покрытия из разных видов олигомерных пленкообразователей: фенолоальдегидных, мочевино-, меламино- и циклогексанонформальдегидных, полиэфирных, кремнийорганических. Эта реакция также используется при формировании покрытий из водорастворимых олигомеров разной химической природы, наносимых на поверхность методом электроосаждения.

Благодаря полифункциональности олигомеров конечные продукты пленкообразования представляют собой пространственно-сшитые полимеры. Реакция их образования называется трехмерной поликонденсацией, в общем виде ее можно записать так:



где  $M_i$  и  $M_j$  — олигомеры, как правило,  $i \geq 3$  и  $j \geq 3$ ;  $M_z$  — пространственно-сшитый полимер.



Особенностью трехмерной поликонденсации является способность реакционной массы при определенной степени конденсации превращаться в гель. Если исходные компоненты имеют функциональность  $f \geq 3$ , то гелеобразование наступает при коэффициенте разветвленности  $\alpha = 1 / (f-1)$ . После достижения точки гелеобразования вязкость массы резко растет, а растворимость уменьшается. Пленка из жидкой превращается в каучукоподобную и наконец в твердую, жесткую.

По степени молекулярной разветвленности различают три стадии трехмерной поликонденсации:

А – образование растворимого линейного полимера;

В – образование частично растворимого, разветвленного полимера;

С – образование нерастворимого неплавкого полимера сетчатой структуры.

Каждая из этих стадий характеризуется определенной степенью завершенности реакции  $R$  по отношению к степени завершенности ее в точке гелеобразования  $R_g$ . Полимер в стадии А имеет  $R < R_g$ , в стадии В  $R \approx R_g$ , в стадии С  $R > R_g$ . В практических условиях обычно стремятся к получению структуры полимера стадии С. Однако наряду с полностью нерастворимым полимером в пленке практически всегда присутствуют растворимые фракции. Полнота использования функциональных групп из-за высокой вязкости материала и ограниченной подвижности молекулярных цепей обычно не превышает 70–95% (рис. 49).

Проведение поликонденсации в тонком слое облегчает удаление побочных низкомолекулярных продуктов реакции. Вместе с тем возрастает значение термоокислительных процессов и увеличиваются потери при испарении, особенно если покрытие получают при повышенных температурах. Например, поликонденсация моногликольфталатов на поверхности стали на воздухе при 150–170°C приводит к образованию покрытий, масса которых составляет лишь 65–75% от массы исходных ЛКМ. Поэтому для получения покрытий мономеры не применяют, используют материалы исключительно на олигомерных пленкообразователях. Преобладающее число олигомеров поликонденсационного типа формирует покрытия в результате либо взаимодействия карбоксильных групп  $-\text{COOH}$  с гидроксильными  $-\text{OH}$ , метилольными  $-\text{CH}_2\text{OH}$  или

аминогруппами  $-\text{NH}_2$ , либо конденсации метилольных  $-\text{CH}_2\text{OH}$  или силанольных  $=\text{Si}(\text{OH})_2$ ,  $-\text{Si}(\text{OH})_3$  групп. Эти реакции протекают обычно при нагревании с выделением воды (иногда и других соединений).

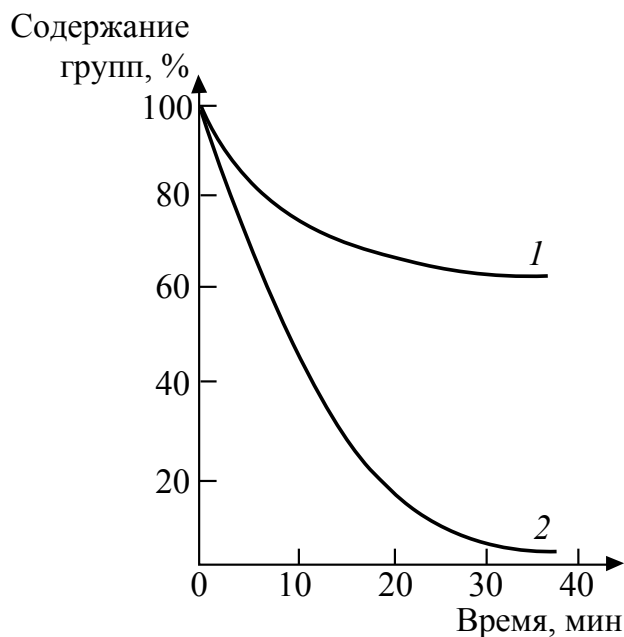
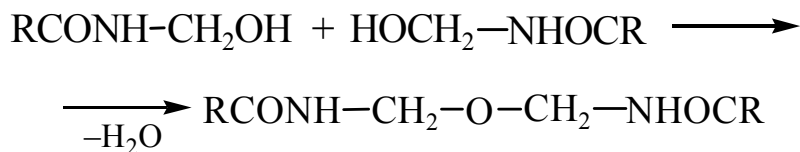


Рис. 49. Изменение содержания кислотных (1) и метоксигрупп (2) водорастворимого сополимера этилакрилата с метакриловой кислотой и метакриламидом в процессе пленкообразования при  $170^\circ\text{C}$

Например, отверждение водоразбавляемых акрилатных олигомеров осуществляется преимущественно по схеме



Эта реакция с удовлетворительной скоростью протекает при  $100^\circ\text{C}$  и выше.

Снижение температуры и ускорение процесса пленкообразования в технологии покрытий из материалов поликонденсационного типа достигаются применением катализаторов: органических и неорганических кислот и их ангидридов, оснований, галогенидов металлов (цинка, железа, магния, алюминия, титана), оловоорганических соединений, комплексных соединений металлов и др. Например, введение 2–5% (на сухой остаток) ангидридов кислот — малеинового,

тетрахлорфталевого, тримеллитового, контакта Петрова, сульфосалициловой кислоты, а также монобутилфталата и монобутилтетрахлорфталата в меламиноалкидные эмали позволяет снизить их температуру отверждения со 130 до 70–80°C; добавление соляной, фосфорной, щавелевой кислот (1–5%) обеспечивает получение покрытий при комнатной температуре из некоторых лаков и эмалей на основе мочевино- и фенолоформальдегидных олигомеров. Эффективными катализаторами отверждения порошковых полиэфирных красок являются ацетилацетонат цинка, оксид и карбонат цинка.

#### 4.3.5. Структурные превращения пленкообразователей в процессе формирования покрытий

Структура пленкообразователей в жидком и вязкотекучем состояниях (растворах и расплавах) характеризуется ближним порядком в расположении молекул. Она является равновесной, так как скорость релаксационных процессов в этих условиях достаточно высока. С понижением температуры при концентрировании растворов или при превращении олигомеров (мономеров) в полимеры вследствие уменьшения подвижности молекулярных цепей скорость их перегруппировки резко падает. Окончательно структура, присущая пленочному состоянию, формируется в случае аморфных пленкообразователей при затвердевании, т. е. при переходе их в высокоэластическое или стеклообразное состояние, кристаллических – после протекания кристаллизационных процессов.

В твердом состоянии всем полимерам свойственна определенная степень надмолекулярной организации, при этом формы структурных образований весьма разнообразны в зависимости от типа полимера и условий его получения и переработки. В наибольшей степени структурная упорядоченность проявляется у кристаллических полимеров; в аморфных полимерах макромолекулы в основном имеют простой контакт соседних сегментов, при этом области упорядоченности не выходят за пределы 1,5 нм.

**Структура покрытий из аморфных полимеров.** Наиболее характерные разновидности структуры покрытий, представляющих полимерные пленки аморфного строения, – глобулярная и фибриллярная. Глобулы образуются в результате превышения внутримолекулярного взаимодействия над межмолекулярным. Глобулярная структура (рис. 50, а) наблюдается у поливинилхлоридных,

перхлорвиниловых, эпоксидных пленок и большинства покрытий, получаемых из поликонденсационных пленкообразователей и латексов эластомеров. Условиями для ее формирования являются высокая гибкость молекулярных цепей и наличие таких компонентов, как растворители, мономеры и др.

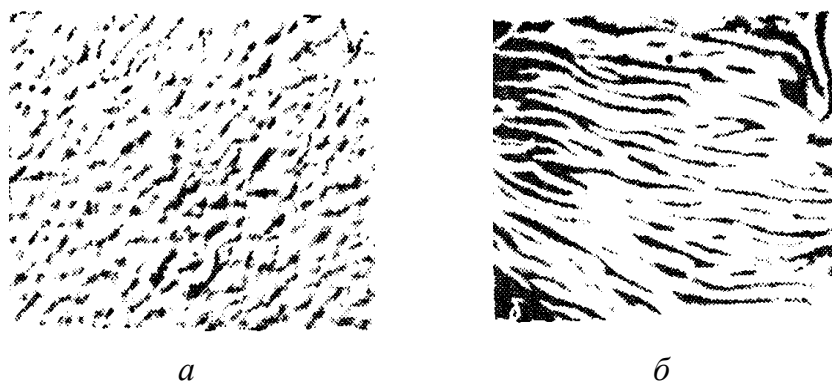


Рис. 50. Глобулярная (а) и фибриллярная (б) структура пленок перхлорвинила и полиакрилата соответственно

Покрытиям, получаемым из жесткоцепных аморфных полимеров, свойственна фибриллярная структура (рис. 50, б). Ее формированию способствуют: применение термодинамически хороших растворителей, быстрое охлаждение расплавов и другие факторы. Существенное влияние на структурные характеристики покрытий оказывают природа и количество пигментов, пластификаторов, ПАВ, их совместимость с пленкообразователями.

Структура покрытий трехмерного строения – глобулярная или фибриллярная – формируется поэтапно по мере усложнения пространственной сетки пленкообразователя. Сначала появляются отдельные структурные элементы преимущественно за счет образования локальных связей между отдельными молекулами и их ассоциатами. Затем возникают более сложные и устойчивые структуры в результате образования дополнительных связей между этими структурными элементами. Структура стабилизируется лишь после завершения химических превращений в пленке. При этом для разных полимерных пленок в зависимости от того, из каких олигомеров они получены и по какому механизму сформированы, – через стадию образования промежуточных продуктов, микрогелей или ассоциированных молекул, возможно большое разнообразие форм структур.

**Структура покрытий из кристаллических полимеров.** Закономерности изменения структуры кристаллических полимеров (степень кристалличности, параметры кристаллической решетки, размер и морфология надмолекулярных образований) при пленкообразовании имеют более сложный характер, чем в случае аморфных полимеров.

Степень кристалличности  $\alpha$  во времени  $\tau$  при первичной кристаллизации полимеров в изотермических условиях изменяется согласно уравнению Аврами:

$$\alpha = 1 - e^{-K\tau^n}, \quad (63)$$

где  $K$  – константа суммарной скорости полимеризации;  $n$  – показатель, численно равный 1, 2, 3 или 4 в зависимости от природы центров кристаллизации и процесса их роста.

Образование первичных зародышей и рост вторичных (надмолекулярных) структур происходит в области температур  $T_{пл} - T_{кр}$ . Первый процесс несколько опережает второй, поэтому температурные области первичной и вторичной кристаллизации не совпадают (рис. 51). Для большинства кристаллических полимеров температура максимальной скорости кристаллизации  $T_{\max. \text{кр}} \approx (0,82 - 0,83)T_{пл}$ . Кристаллизация проходит с индукционным периодом  $\tau_{\text{инд}}$ , который зависит от температуры. Так, для полипропилена при  $123^\circ\text{C}$   $\tau_{\text{инд}} = 2$  мин, при  $142^\circ\text{C}$   $\tau_{\text{инд}} = 90$  мин. В табл. 5 приведены некоторые параметры кристаллизации полимеров, наиболее широко применяемых в технологии покрытий.

Таблица 5

**Параметры кристаллизации полимерных пленкообразователей**

Полимер	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$T_{кр}, ^\circ\text{C}$	$v_{\max}, \text{мкм/с}$	$\alpha, \%$	Кристаллическая система
Полиэтилен	108–110	80–100	30–40	53–67	Орторомбическая
Полипропилен	167–170	120–140	0,5–1,0	40–65	Гексагональная, моноклинная
Поликапроамид	210–218	170–190	3–4	45–60	Гексагональная, моноклинная
Пентапласт	178–180	130–160	0,3–0,5	20–30	Орторомбическая, моноклинная
Фторопласт-3	208–210	180–200	0,4–0,5	40–85	Гексагональная

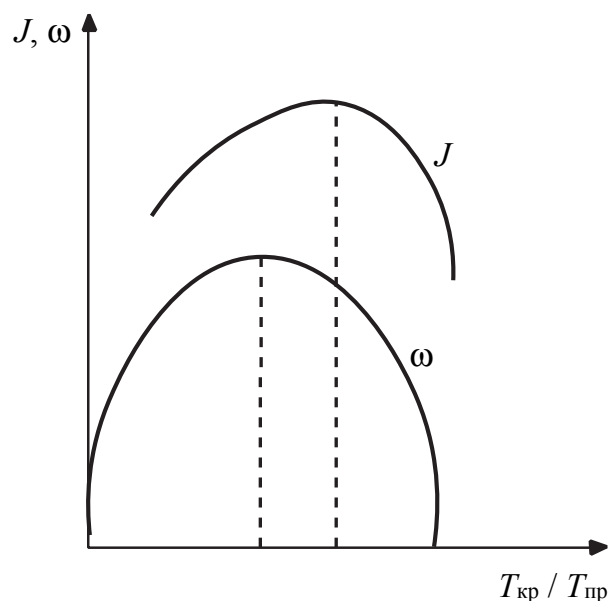


Рис. 51. Зависимость скорости зародышеобразования  $J$  и радиального роста сферолитов  $\omega$  от соотношения  $T_{кр} / T_{пл}$  для кристаллических полимеров

Структура полимеров, кристаллизующихся с небольшой скоростью, когда максимальная радиальная скорость роста сферолитов  $v_{\max}$  не превышает 5 мкм/с, может быть изменена применением соответствующих режимов охлаждения расплавов в момент кристаллизации. Этот технический прием широко используется при получении покрытий. Так, применяя быстрое охлаждение полипропиленовых покрытий в воде ( $v_{\text{охл}} = 2\text{--}3^\circ\text{C/с}$ ), можно понизить степень кристалличности на 30–33% по сравнению с покрытиями естественного охлаждения ( $v_{\text{охл}} = 0,2^\circ\text{C/с}$ ). Еще более быстрое охлаждение расплавов полипропилена приводит к получению его аморфизированной формы, так называемой смектической или паракристаллической модификации. Существенным изменениям подвержена и кристаллическая структура пентапласта. При медленном охлаждении расплавов образуется преимущественно  $\alpha$ -форма (орторомбическая). Если расплав быстро охладить, то кристаллизация практически не проходит, и покрытия приобретают структуру, свойственную полимеру в расплавленном состоянии. Такая структура, однако, нестабильна: уже при комнатной температуре идет кристаллизация полимера с образованием  $\beta$ -формы – моноклинной. Полное завершение процесса кристаллизации при  $15^\circ\text{C}$  наступает

примерно через 7 сут, при 60°C – через 30 мин. Закаливанию подвержены и другие кристаллические полимеры: полиамиды, поликарбонаты, фторопласты. Так, в зависимости от скорости охлаждения покрытий из фторопласта-3 степень кристалличности может изменяться от 35 до 85%.

**Надмолекулярная структура.** Характер вторичной (надмолекулярной) структуры пленок определяется условиями кристаллизации: чем медленнее охлаждается полимер, тем меньше возникает центров кристаллизации и тем совершеннее получается его структура.

Сферолитной кристаллизации подвержены практически все кристаллические полимеры. Особенно резко она выражена у полипропилена, полиамидов, фторопластов, полиэтилентерефталата, изотактического полистирола. Достаточно уменьшить скорость охлаждения расплава полипропилена с 0,15 до 0,015°C/с, как размер сферолитов увеличивается с 30–40 до 200–250 мкм (рис. 52).

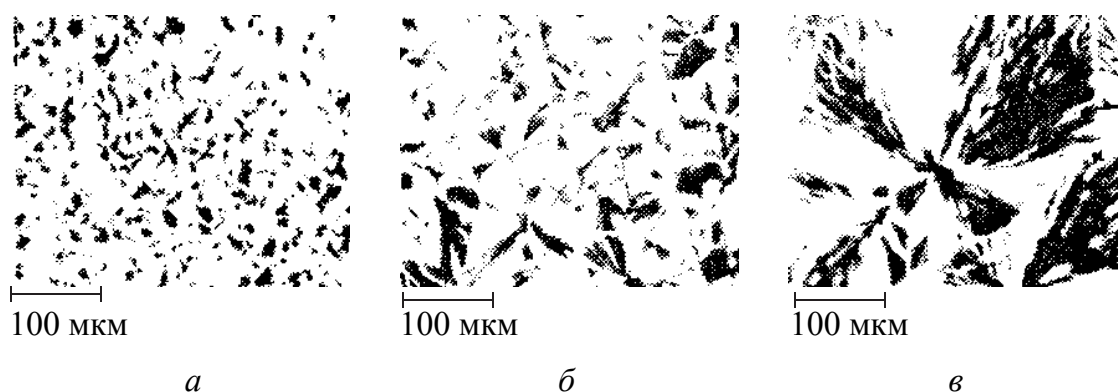


Рис. 52. Надмолекулярная структура полипропиленовых пленок, полученных при скоростях охлаждения расплава 3,0°C/с (а); 0,15°C/с (б) и 0,015°C/с (в)

Рост сферолитных структур прогрессирует с понижением молекулярной массы полимеров (в том числе и за счет термической деструкции) и при пластификации покрытий.

В связи с тем, что структурные характеристики покрытий во многом определяют и свойства, важно знать способы их регулирования и стабилизации. Наиболее оправдали себя в этом отношении следующие технологические приемы: изменение скорости охлаждения и характера охлаждающей среды, применение ультразвуковой,

термомагнитной и радиационной обработки пленок при их формировании. Например, воздействие ультразвука на расплавы и растворы кристаллизующихся полимеров приводит к увеличению числа центров и росту скорости кристаллизации; термомагнитная обработка расплавов вызывает ориентацию полимерных цепей и формирование сферолитов в направлении действия магнитного поля. Можно регулировать надмолекулярную структуру и введением в состав лаков и красок искусственных зародышей структурообразования – нерастворимых в пленкообразователях высокодисперсных неорганических и органических веществ. В частности, в полиамидных покрытиях в качестве структурообразователей нашли применение оксиды магния, алюминия и цинка, дисульфид молибдена, тальк, в полиэтиленовых – салицилат висмута, нафтенат меди, силикагель и др. Структура полимерных пленок, содержащих структурообразователи, обычно мелкосферолитная; она достаточно стабильна и не изменяется при колебаниях температуры, что особенно важно для сохранения первоначальных свойств покрытий.

Структурные изменения в покрытиях наиболее резко проявляются при небольших добавках структурообразователей (обычно 0,5–1,0%) при условии их тщательного и равномерного распределения в пленке. Наряду с уменьшением размеров сферолитов наблюдается их выравнивание по величине, т. е. снижение полидисперсности.

При определении свойств покрытий часто оценивают и их структуру. Для этого пользуются методами электронной и оптической микроскопии и рентгеноструктурного анализа (для кристаллических полимеров).



## Глава 5

---

# УСТОЙЧИВОСТЬ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ПОЛИМЕРОВ К ЭНЕРГЕТИЧЕСКИМ И ХИМИЧЕСКИМ ВОЗДЕЙСТВИЯМ

---

### 5.1. Старение полимеров под воздействием тепла и излучений

#### 5.1.1. Понятие о старении полимеров

Реакции, связанные с распадом молекулярных цепей, приводящие к образованию продуктов со значительно пониженной молекулярной массой или низкомолекулярных веществ, называются реакциями *деструкции*. Они протекают в полимерах под воздействием тепла, света, излучений высоких энергий, кислорода, озона, механических напряжений и др. В большинстве случаев деструкция полимеров ухудшает физико-механические и другие свойства полимеров. В противоположность реакциям сшивания, которые приводят к образованию пространственно-сшитых структур в полимерах, отличающихся от системы линейных макромолекул значительно более высокими механическими свойствами, повышенной термостойкостью, реакции деструкции вместе с образованием молекул полимера меньшей молекулярной массы влекут за собой резкое снижение механических свойств, появление текучести при низких температурах.

В процессе хранения и эксплуатации изделий из полимеров под действием света, тепла, радиоактивных излучений, кислорода, различных химических веществ может происходить сшивание макромолекул, являющееся причиной ухудшения свойств полимера: появляется хрупкость, жесткость, резко снижается способность к кристаллизации, потеря работоспособности изделий из полимеров. Поэтому проблема защиты полимеров от вредных воздействий различных структурирующих и деструктирующих факторов имеет актуальное значение. Все эти нежелательные изменения приводят к так называемому *старению* полимеров – ухудшению их механических свойств и снижению работоспособности изделий.

Одним из основных химических агентов, вызывающих старение органических полимеров, является кислород, контакт с которым имеется практически у всякого полимерного изделия в условиях эксплуатации.

Окисление полимеров может активироваться тепловым воздействием (термоокислительное старение), солями металлов переменной валентности (отравление полимера металлами), светом, излучениями высоких энергий (световое и радиационное старение), механическими воздействиями (утомление). Распад полимерных молекул может протекать также под действием высоких температур и в отсутствие кислорода (термическая деструкция, деполимеризация и тепловое старение), под влиянием озона (озонное и атмосферное старение), химических веществ, расщепляющих функциональные группы в полимерах, например, путем гидролиза (химическая деструкция).

В реальных условиях работы изделий из полимеров все эти, а также структурирующие факторы действуют комбинированно и сильно усложняют изучение старения, а следовательно, и разработку методов защиты полимеров от этих вредных воздействий. Четкая зависимость изменения физико-механических свойств от протекающих химических реакций в настоящее время еще не установлена, хотя для ряда полимеров исследована достаточно широко.

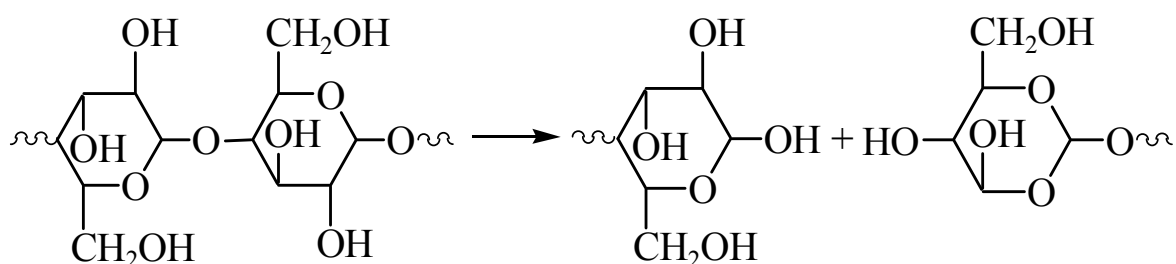
Старение полимеров и изделий из них при хранении и эксплуатации происходит в основном за счет процессов деструкции макромолекулярных цепей, что ведет к снижению средней молекулярной массы и расширению ММР полимера. Кроме того, образуется значительное количество низкомолекулярных фракций.

Процессы деструкции можно классифицировать не только по видам вызывающих их энергетических воздействий, но и по характеру протекания химических реакций в полимерах под действием этих факторов.

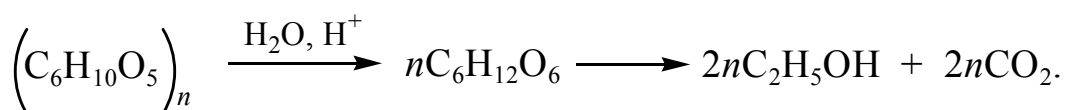
В этом смысле полезно вспомнить классификацию процессов синтеза полимеров на цепные и ступенчатые реакции. Если рассматривать деструкцию как процесс, обратный полимеризации, то можно также предложить разделение реакций деструкции на две группы. К первой следует отнести такие реакции распада макромолекул, которые приводят к единичным актам разрыва макромолекул в результате концентрации энергии разрушающего воздействия

на какой-либо одной связи. Разрыв связей протекает по случайному закону, и каждая связь в макромолекулах рвется независимо от другой связи. Образующиеся осколки макромолекул существуют как устойчивые молекулы. При длительном воздействии реагентов деградация может дойти до образования мономеров.

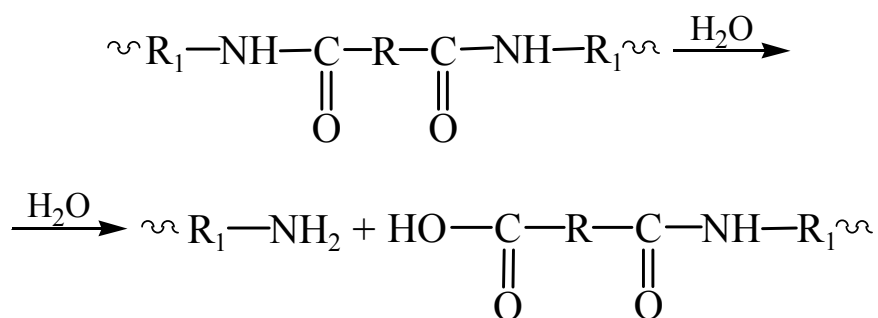
Чаще всего беспорядочная деструкция наблюдается при действии химических агентов на гетероцепные полимеры, содержащие в цепях функциональные группы, способные подвергаться гидролизу, ацидолизу, аминолизу и другим химическим превращениям. Глубина деструкции зависит от количества низкомолекулярного реагента и времени его воздействия. Такая деструкция может быть остановлена на любой стадии путем снижения температуры, удаления реагента или, наоборот, доведена до предела – до образования устойчивых молекул мономеров. Распад молекул целлюлозы под каталитическим действием кислот протекает по случайному закону:



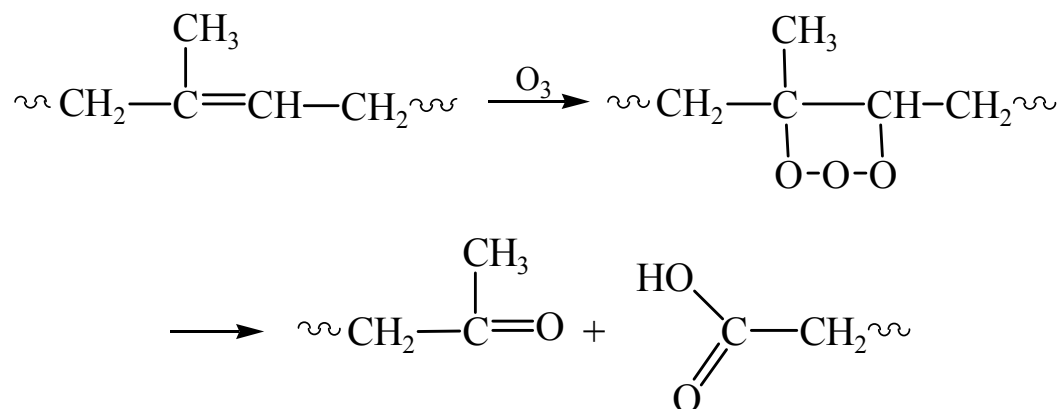
Реакция может пройти до образования мономеров (глюкоза) и далее:



Аналогичным образом идет деструкция белков и полиамидов под действием кислот и щелочей:



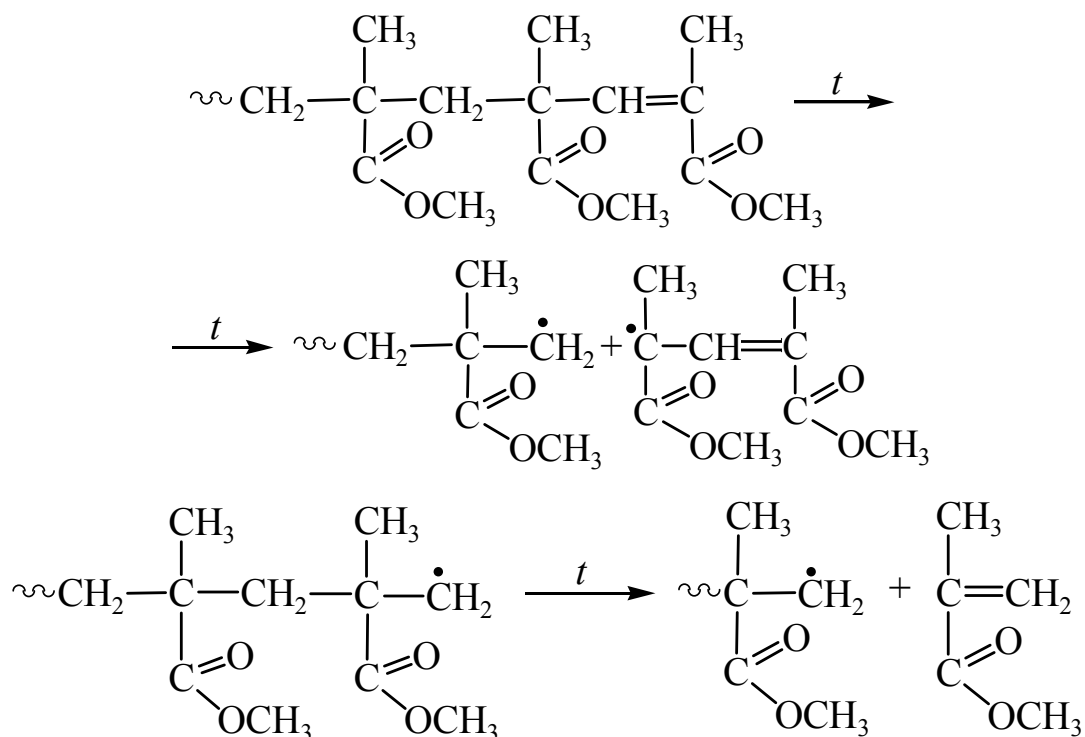
Деструкция ненасыщенных полимеров под действием озона также протекает по случайному закону в результате атаки озоном двойной связи и последующего распада озонидов:



По продуктам разложения озонидов можно судить о строении соответствующего ненасыщенного полимера (например, натурального каучука).

Ко второй группе реакций деструкции относятся цепные реакции деструкции, т. е. такие, при которых на один акт разрыва полимерной молекулы под действием какого-либо деструктирующего фактора приходится несколько актов распада цепей в других местах цепи. Как и цепная полимеризация, цепная деструкция может протекать по радикальному или ионному механизму. Инициирование цепной деструкции происходит под влиянием факторов, вызывающих образование радикалов или ионов в цепях полимера (т. е. аналогично цепной полимеризации): под действием тепла, света, излучений высоких энергий, а также химических веществ, распадающихся на свободные радикалы (перекиси) или ионы.

Частным случаем цепной деструкции является цепная деполимеризация, протекающая путем последовательного отщепления мономерных звеньев от концов молекулярных цепей и приводящая в итоге к полному переходу полимера в мономер. При этом молекулярная масса полимера последовательно уменьшается. Так протекает, например, термическая деструкция полиметилметакрилата, содержащего на концах цепей двойные связи (такой продукт образуется при свободно-радикальной полимеризации метилметакрилата при обрыве цепи путем диспропорционирования):



По механизму цепных реакций развивается также окислительная деструкция полимеров.

Рассмотрим более подробно примеры реакций деструкции полимеров под действием различных факторов.

### 5.1.2. Термодеструкция и термическая стойкость полимеров

Тепловое воздействие является одним из наиболее часто встречающихся эксплуатационных условий работы полимерных изделий, поэтому изучение закономерностей изменения структуры и свойств полимеров под тепловым воздействием имеет очень большое значение. Здесь мы рассмотрим действие чисто теплового фактора без участия кислорода, так как объединенное действие обоих факторов логичнее рассматривать при описании окисления полимеров. Тепловым воздействиям подвергаются, например, изделия из полимеров, используемые для работы при высокой температуре в различных аппаратах, в которых нет доступа кислорода. В зависимости от химического строения макромолекул в полимерах могут происходить разнообразные изменения. Так, одни полимеры полностью деполимеризуются, т. е. разлагаются до мономера; в других при длительном нагревании происходит случайный разрыв связей и образование устойчивых молекул пониженной молекулярной массы, а иногда отщепление низкомолекулярных продуктов за счет реакций боковых

групп без существенного изменения исходной молекулярной массы. Такие воздействия приводят также к беспорядочному сшиванию макромолекул и образованию разветвленных и сшитых структур. Скорости как радикальной полимеризации, так и деполимеризации возрастают с температурой. Существует предельная температура, при которой скорости полимеризации и деполимеризации становятся равными. Это можно установить, например, из измерения вязкости растворов полистирола при полимеризации стирола и тепловой обработке полистирола. В какой-то момент значения вязкостей выравниваются, что говорит об одинаковой молекулярной массе продуктов полимеризации и деструкции (рис. 53).

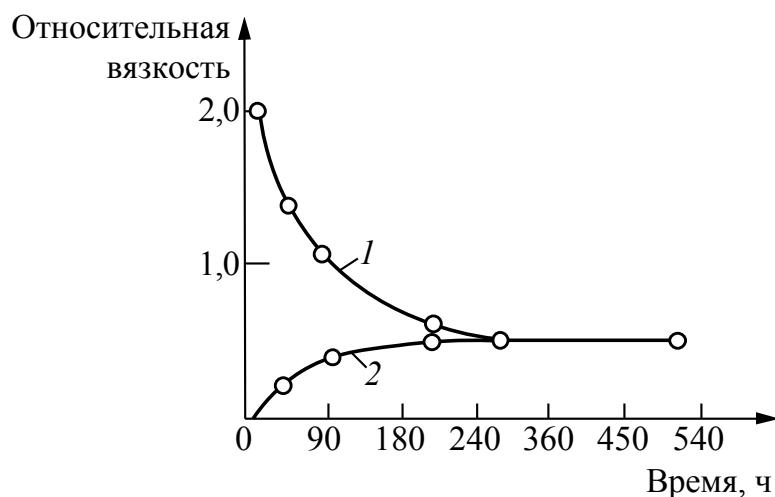


Рис. 53. Изменение относительной вязкости растворов полистирола (1) и стирола (2) в толуоле в процессе нагревания с перекисью бензоила

Интересная закономерность связывает характер продуктов деструкции с теплотой полимеризации данных соединений: при термической деструкции полимеров, содержащих четвертичные атомы углерода в цепи и имеющих низкое значение теплот полимеризации, образуется в основном мономер; если же полимер содержит в цепях вторичные и третичные атомы углерода и имеет высокое значение теплот полимеризации, то при термической деструкции мономер почти не образуется, а процесс заканчивается образованием устойчивых макромолекул пониженной молекулярной массы (табл. 6).

Чем выше теплота полимеризации, тем меньше склонность полимера к термическому распаду по механизму деполимеризации (т. е. с образованием мономера). При значении теплоты полимеризации ниже 58,6 кДж/моль полимер распадается в основном до мономера.

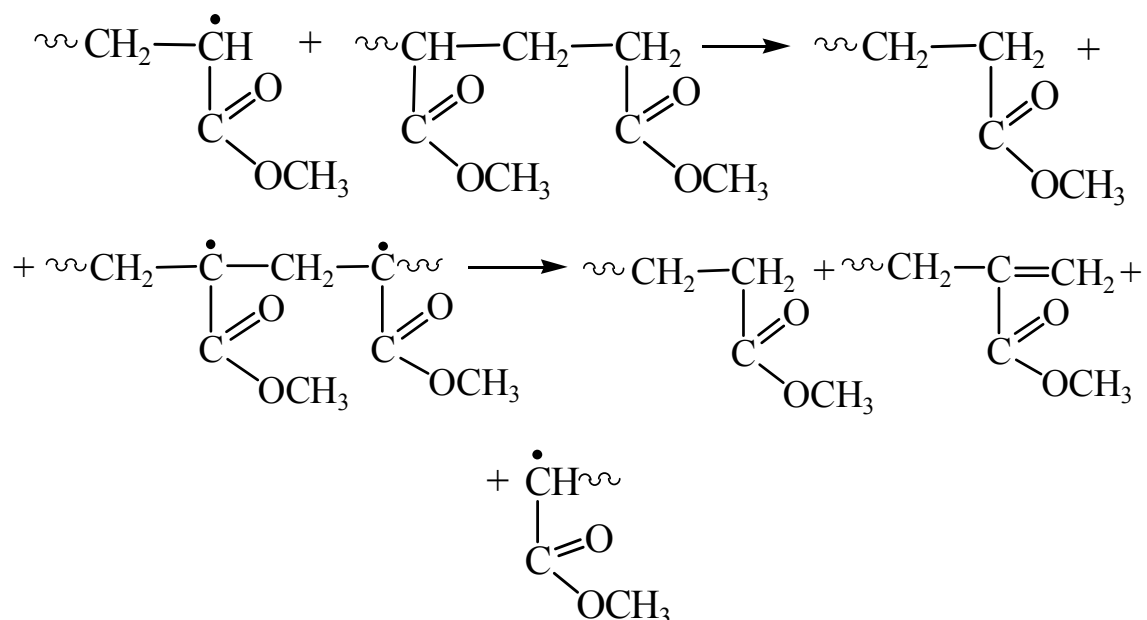
Таблица 6

**Теплота полимеризации и способность к термодеструкции  
до мономера для различных полимеров**

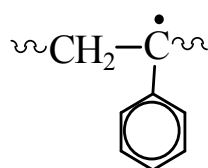
Полимер	Формула	Теплота		Выход мономера при $T_{\text{дестр}}$
		Дж/моль	Кал/моль	
Полиметилметакрилат	$\begin{array}{c} \text{O}=\text{C}-\text{OCH}_3 \\   \\ -\text{H}_2\text{C}-\text{C}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	54 340	13 000	До 100%
Поли- $\alpha$ -метилстирол	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	39 710	9 500	То же
Полистирол	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	71 060	17 000	Более 40%
Полиэтилен	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	91 960	22 000	Нет
Полиметилакрилат	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	83 600	20 000	Нет
Полипропилен	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- \end{array}$	71 060	17 000	Почти нет
Полиизобутилен	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	66 880	16 000	До 20%
Полиакрилонитрил	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{CN} \end{array}$	71 060	17 000	Не более 1%

Кинетическое рассмотрение цепного радикального процесса термической деструкции полимера включает стадии инициирования роста реакционной цепи, передачи цепи, обрыва ее. Реакция передачи цепи происходит преимущественно за счет отрыва водорода от полимерной цепи. В связи с этим полимеры, содержащие атом водорода у третичного атома углерода или  $\alpha$ -метиленовые группы у двойных связей, весьма склонны к развитию радикальных реакций передачи цепи и почти не дают мономеров при термическом

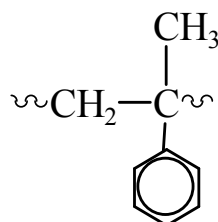
распаде. Так распадается, например, полиметилакрилат, не содержащий двойных связей на концах макромолекул:



В продемонстрированном случае термического распада полиметилметакрилата с двойными связями на концах цепей проявляется влияние этих концевых двойных связей, которые направляют процесс на преимущественное образование мономера. Таким образом, реакционная способность радикала, образующегося при разрыве макромолекулы в процессе термической деструкции, и легкость отрыва атома водорода определяет дальнейшее направление деструкции. В случае полистирола образующийся при отрыве атома водорода радикал



стабилизируется за счет эффекта сопряжения, и поэтому выход мономера при термической деструкции достаточно высок. В случае  $\alpha$ -метилстирола

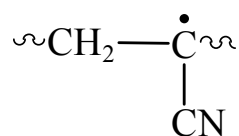


мономер образуется почти в 100%-ном количестве ввиду высокой активности радикала и отсутствия возможности передачи цепи из-за



наличия метильной группы у четвертичного атома углерода. Невозможностью передачи цепи объясняется также высокий выход мономера при термическом распаде политетрафторэтилена, так как связь C–F очень прочна. Для замедления реакции деполимеризации применяют метод сополимеризации с мономером, склонным к реакции передачи цепи при термодеструкции. Например, сополимер метилметакрилата с 2% акрилонитрила значительно менее склонен к развитию реакции деполимеризации при тепловом воздействии.

Отрыв водорода от звена акрилонитрила приводит к образованию стабильного радикала:



что и замедляет деполимеризацию полиметилметакрилата.

При термическом воздействии на полиэтилен происходит уменьшение его молекулярной массы, связанное с распадом молекулярных цепей (рис. 54).

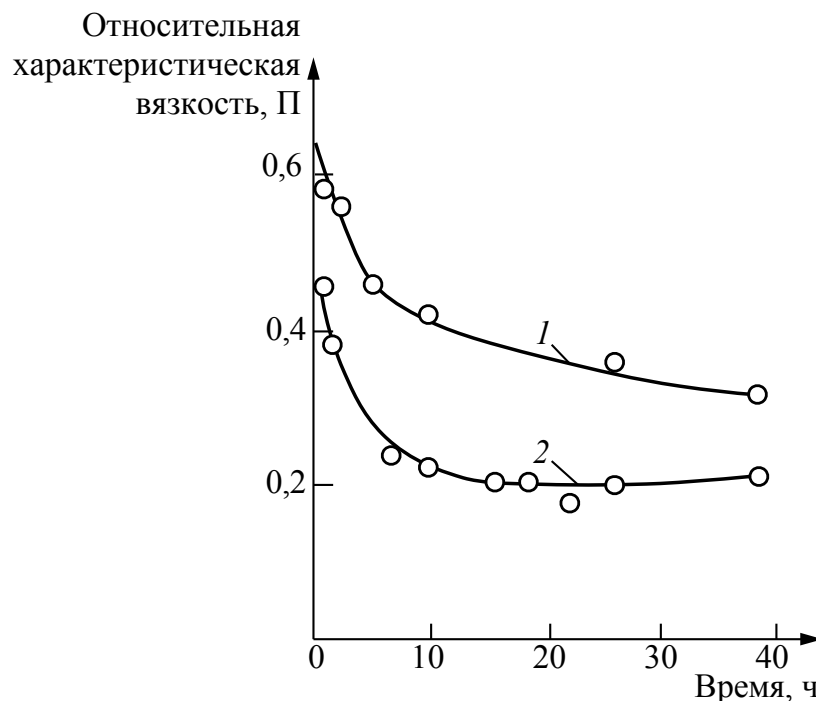
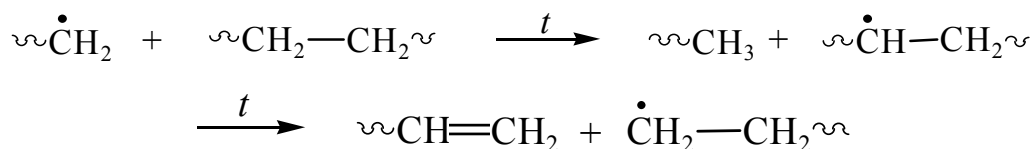
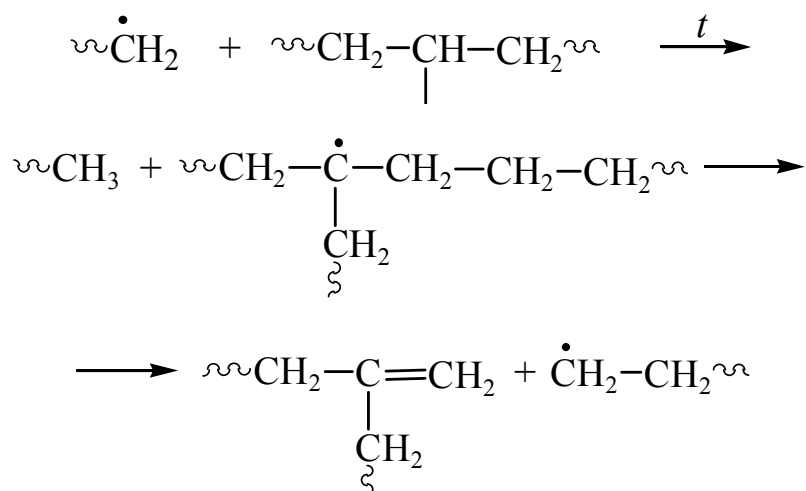


Рис. 54. Изменение характеристической вязкости (измерения проведены при 75°C) этилена в тетралине в зависимости от времени прогрева полиэтилена при 315 (1) и 360°C (2)

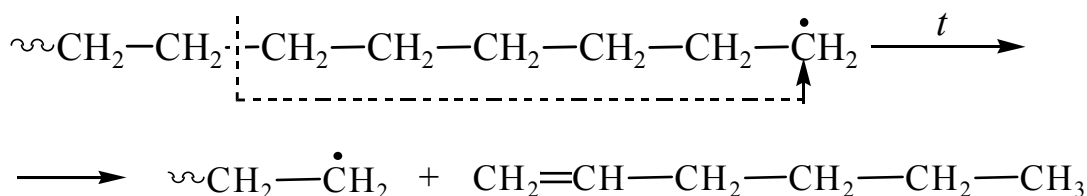
Наличие в полиэтилене разветвлений увеличивает скорости термического распада. Как видно из рис. 54, скорость распада уменьшается при увеличении времени нагревания полиэтилена. Это объясняется тем, что вначале распадаются связи у мест разветвления макромолекул, и по мере уменьшения их молекулярной массы стабильность осколков молекул возрастает. После начального распада макромолекулы полиэтилена на два радикала реакция деструкции может идти по следующим направлениям:



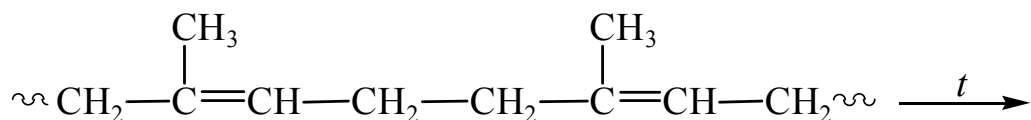
или

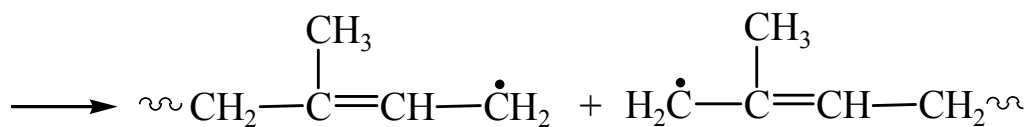


В линейном полиэтилене возможен разрыв цепи за счет внутримолекулярной реакции передачи цепи:

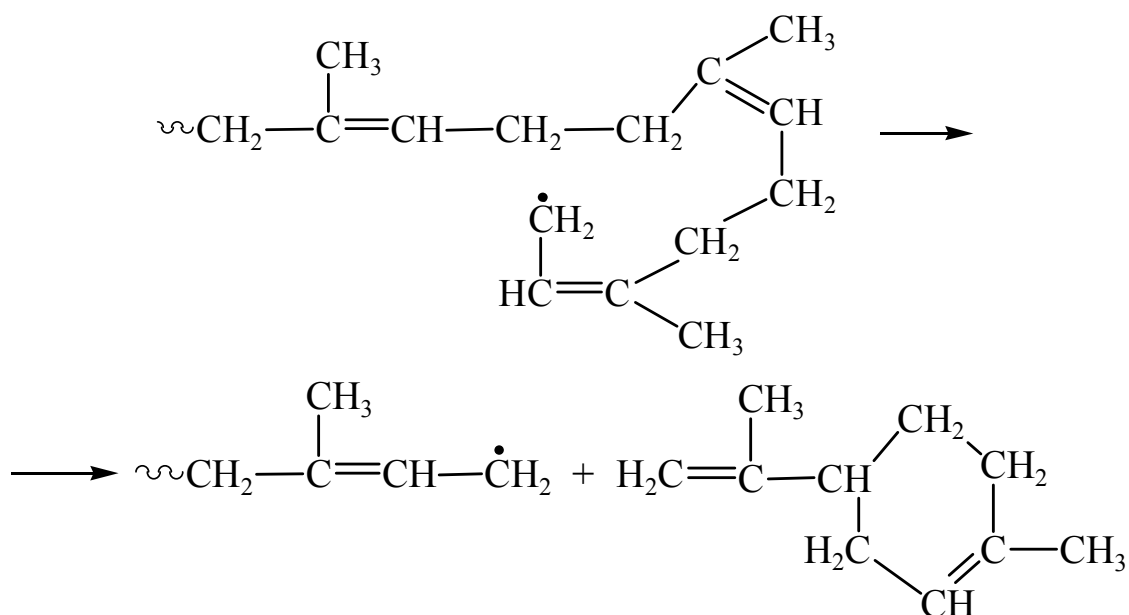


При термодеструкции полиизопрена также имеет место передача цепи, которая сопровождается циклизацией продуктов распада. Вначале распад идет по ослабленной диаллильной связи:



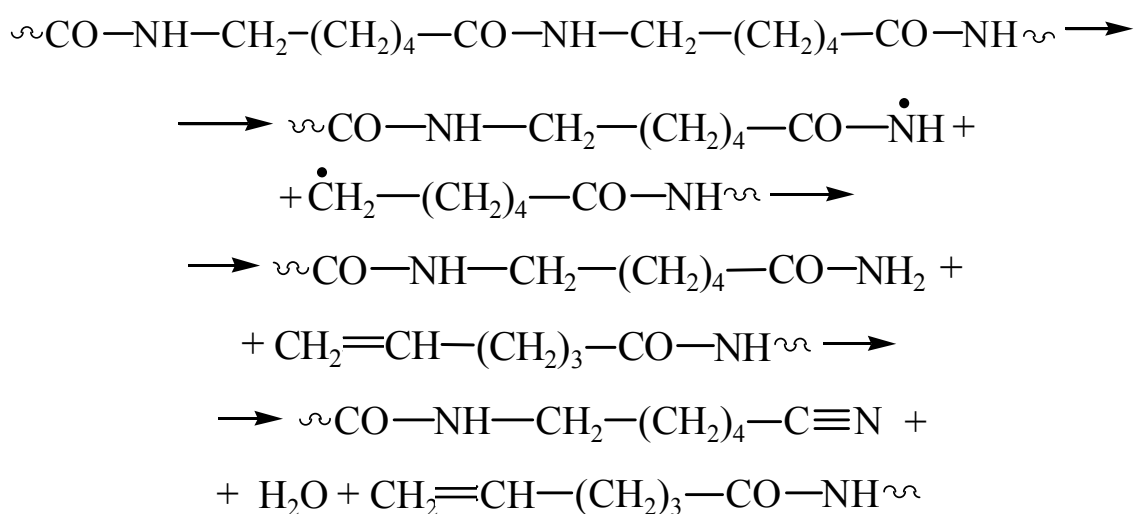


Из этих осколков макромолекул образуются циклические структуры:



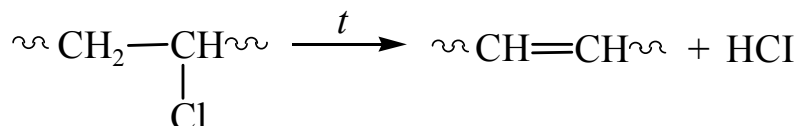
Циклический дипентен является одним из основных продуктов распада полиизопрена.

При термической деструкции полиамидов происходит первичный разрыв по связи N–C с последующей серией реакций:



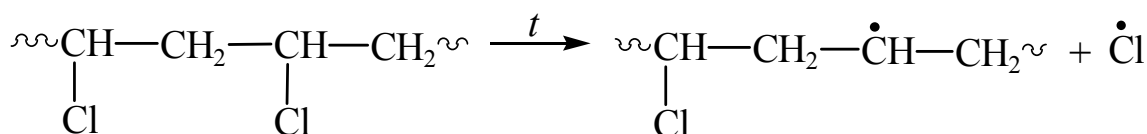
Термический распад некоторых полимеров с функциональными группами в виде боковых подвесков приводит к выделению низкомолекулярных веществ, образованию двойных связей в цепи

без распада цепи при чисто термическом воздействии. Так идет, например, распад поливинилхлорида (ПВХ):

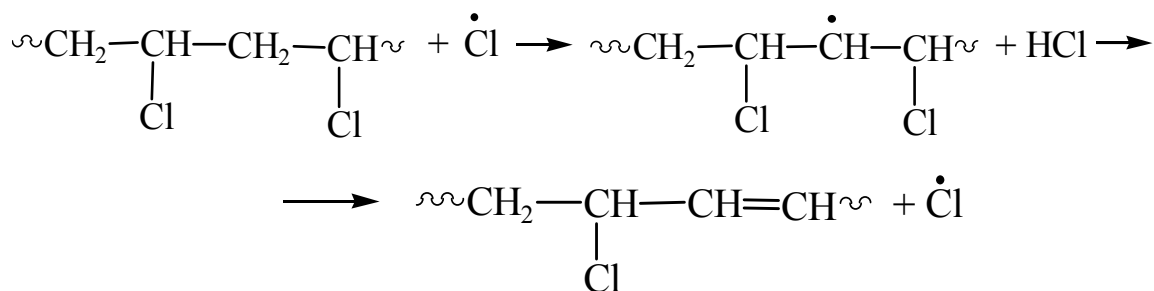


Реакция имеет радикальный характер:

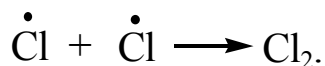
1) инициирование



2) рост цепи



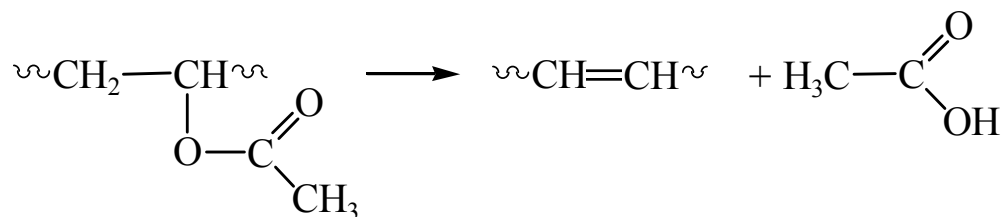
3) обрыв цепи:



Одновременно может происходить и сшивание макромолекул ПВХ.

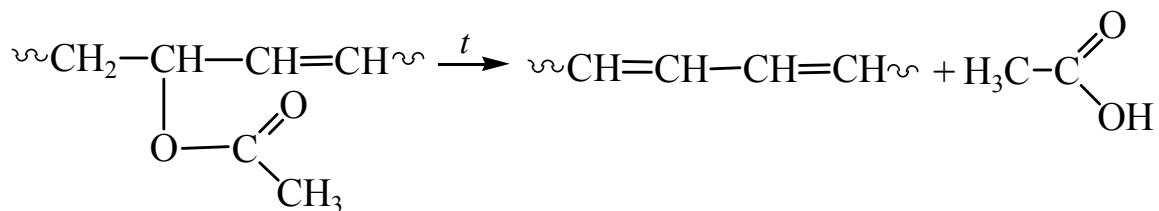
Поскольку скорость термодеструкции ПВХ обратно пропорциональна его молекулярной массе, инициирование, вероятнее всего, происходит у концов цепей. Возможно, что стабилизация ПВХ бариевыми и кадмиевыми солями карбоновых кислот заключается в обмене его подвижных атомов хлора на карбоксильные группы стабилизаторов.

При нагревании поливинилацетата выделяется уксусная кислота:



При этом полимер окрашивается. Инициирование реакции заключается в отщеплении молекулы уксусной кислоты от полимерной цепи, а образующаяся двойная связь облегчает отщепление

уксусной кислоты от соседнего звена (эффект «соседа»), и развивается цепь деструкции:



Повышение температуры увеличивает скорость отщепления уксусной кислоты (рис. 55).

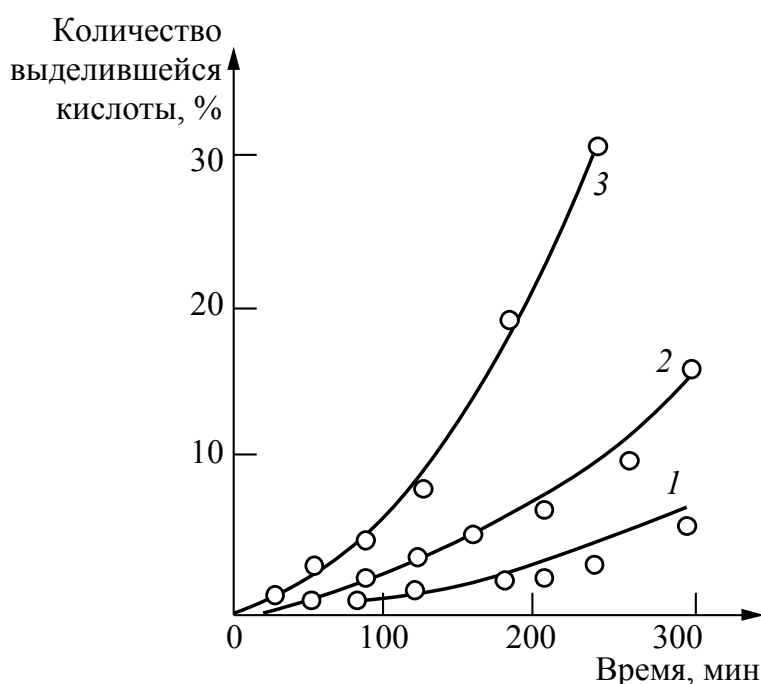


Рис. 55. Кинетика выделения уксусной кислоты при термодеструкции поливинилацетата при 213 (1), 224 (2) и 235°C (3)

Процесс протекает как автокаталитическая цепная реакция. Уже из рассмотрения деструкции полимеров только при термическом воздействии ясно, что при этом наблюдается большое разнообразие типов реакций и образующихся продуктов в зависимости от химического строения полимеров. Оценка устойчивости полимеров к термическому воздействию, или их термостабильности, проводится обычно по потере массы при нагревании полимера и составу летучих продуктов. Скорость термодеструкции характеризуется количеством полимера (в весовых процентах от исходного), разлагающегося за 1 мин при 350°C, а также температурой полураспада

(температура, при которой происходит потеря 50% исходного веса полимера за 40 мин). Термостабильность, как правило, более высока для полимеров с шестичленными или конденсированными циклами в основной цепи, а также при наличии в цепи системы сопряженных кратных связей.

### 5.1.3. Деструкция полимеров под действием физических и механических факторов

Деструктирующее действие на полимеры могут оказывать и такие физические факторы, как свет, радиационные излучения, ультразвук и т. д., а также механические воздействия. Последнее характерно только для полимеров. Действительно, если перемешивать механически воду или бензол в какой-либо емкости, то никаких химических изменений в них не происходит. Ускоряется лишь перемещение их молекул друг относительно друга. При механическом же перемешивании полимеров (на вальцах, в смесителях, в экструдерах и др.) происходит разрыв химических связей в макромолекулах и в результате инициируются химические реакции. Механические воздействия на низкомолекулярное вещество или олигомер приводят к разрушению слабых физических взаимодействий между его молекулами, которые легко преодолеваются механическими силами. Если же молекулы той же химической природы велики (макромолекулы полимеров), то суммарная энергия слабых физических взаимодействий между звеньями макромолекул становится больше энергии химической связи в главной цепи. И тогда механическое напряжение, приложенное к полимеру, вызовет разрыв более слабой связи, которой в данном случае окажется химическая связь в цепи макромолекулы. Так произойдет химический разрыв макромолекулы под влиянием механического воздействия. Очевидно, этот эффект механодеструкции будет проходить до тех пор, пока суммарная энергия физических межмолекулярных взаимодействий звеньев цепи макромолекулы не станет равной энергии химической связи в цепи. Тогда механическое напряжение будет преодолевать эти физические взаимодействия и молекулы начнут смещаться друг относительно друга без нарушения их химической структуры, т. е. будет иметь место такая же картина, как и при перемешивании низкомолекулярных веществ.

Таким образом, механодеструкция приведет к снижению молекулярной массы полимера до некоторой величины, причем это

значение молекулярной массы определяется соотношением суммарной энергии физических межмолекулярных взаимодействий и энергии химической связи в цепи. Иными словами, механические воздействия будут способствовать еще и выравниванию размеров молекул до этой величины молекулярной массы, будет меняться вид кривой молекулярно-массового распределения полимера. (Естественно, что молекулы меньших размеров не подвергаются механодеструкции и участвуют в простом механическом перемешивании.)

Поскольку разрушение физических межмолекулярных связей с помощью механических сил зависит от температуры, то и эффект механодеструкции сильно зависит от нее. При низких температурах обработки полимера механическим силам труднее преодолевать силы взаимодействия между макромолекулами и проскальзывание молекул друг относительно друга в поле механических напряжений почти не имеет места, тогда как при повышении температуры этот эффект возрастает. Следовательно, механодеструкция имеет отрицательный температурный коэффициент, т. е. число актов разрывов химических связей в главных цепях растет с понижением температуры. Это видно из рис. 56, на котором показано изменение пластичности натурального каучука с температурой при механической его переработке. Уменьшение молекулярной массы (т. е. роста пластичности) ниже  $100^{\circ}\text{C}$  вызван указанным эффектом увеличения механодеструкции при снижении температуры обработки. Возрастание пластичности при температурах выше  $100^{\circ}\text{C}$  обусловлено скольжением макромолекул друг относительно друга и химическим взаимодействием их с кислородом воздуха, что приводит к деструкции макромолекул, активированной механическими напряжениями.

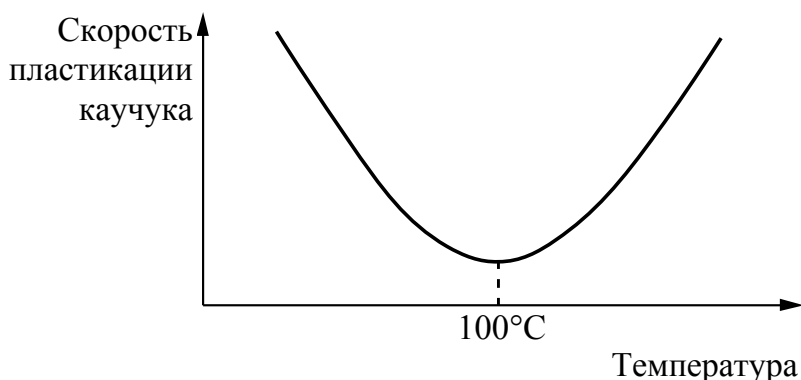


Рис. 56. Зависимость скорости пластикации каучука от температуры его обработки на вальцах

Иными словами, механодеструкция в большей степени протекает у полимеров в стеклообразном состоянии, в меньшей – в высокоэластическом и еще в меньшей – в вязкотекучем. В таком же порядке уменьшается и величина механических напряжений, которые надо приложить к полимеру, чтобы вызвать разрыв или проскальзывание его макромолекул. Таким образом, в полимерах можно осуществить прямое превращение механической энергии в химическую, так как образующиеся активные осколки макромолекул (радикалы) могут инициировать реакции полимеризации мономеров, реакции с активными участками других макромолекул, реакции с кислородом или другими низкомолекулярными примесями и добавками в полимерах. В ряде случаев могут образовываться разветвленные и сшитые структуры. Путем механической обработки смесей полимеров или полимеров с жидкими мономерами получают блок- и привитые сополимеры, т. е. этот сравнительно недорогой и доступный прием обработки позволяет проводить химическую модификацию полимеров.

Активировать химические реакции в полимерах механические напряжения могут и в тех случаях, когда они не вызывают разрыва макромолекул.

Так, например, образцы или изделия из эластомеров и их вулканизатов быстро разрушаются в присутствии небольших концентраций озона, если находятся в растянутом состоянии. При приложении многократных деформирующих напряжений быстрее протекает взаимодействие полимеров с кислородом, приводящее к разрыву макромолекул. Механическая активация химических реакций в полимерах объясняется изменением направления химической реакции, например распада озонидов, и ускорением роста трещин. При замораживании картофеля возникающие механические напряжения вызывают разрыв молекул крахмала с образованием более низкомолекулярных веществ типа сахаров, чем и объясняется сладкий вкус мороженого картофеля.

Химические реакции в полимерах вызываются также действием света или излучений высоких энергий. При малой длине волны световые кванты могут вызвать отрыв боковых активных атомов или групп от макромолекул или разрыв макромолекул. В результате инициируются цепные реакции деструкции или присоединения мономеров к макрорадикалам полимерных молекул. Обычно такие изменения вызываются светом с длинами волн 2300–4100 Å.



При повышении температуры резко ускоряется процесс деструкции, который в этом случае называется фотолизом. Облучение растворов каучука ультрафиолетовым светом в инертной среде приводит к снижению их вязкости, что объясняется образованием более коротких молекул в результате деструкции. Может идти сшивание макромолекул.

Особенно чувствительны к действию света тонкие пленки из полимеров. Так, пленки из полиэтилена, изделия из полиметилметакрилата, целлюлозы значительно быстрее разрушаются при действии света. Увеличение интенсивности светового потока ускоряет реакции фотодеструкции, что наблюдается, например, при эксплуатации полимеров в южных районах, в горах, где увеличена интенсивность световых потоков и ультрафиолетовых лучей.

Под действием ультрафиолетового облучения меняется окраска целлюлозы и ее эфиров, уменьшается их прочность и вязкость растворов (разрыв макромолекул), улучшаются свойства целлюлозы как восстановителя (образование альдегидных групп за счет ускорения гидролиза глюкозидных связей), выделяются летучие продукты ( $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ ). В присутствии атмосферного кислорода развиваются окислительные реакции. При облучении целлюлозы в инертной среде (например, в атмосфере азота) вязкость растворов либо остается неизменной, либо падает незначительно, тогда как на воздухе и в кислороде она падает резко (рис. 57).

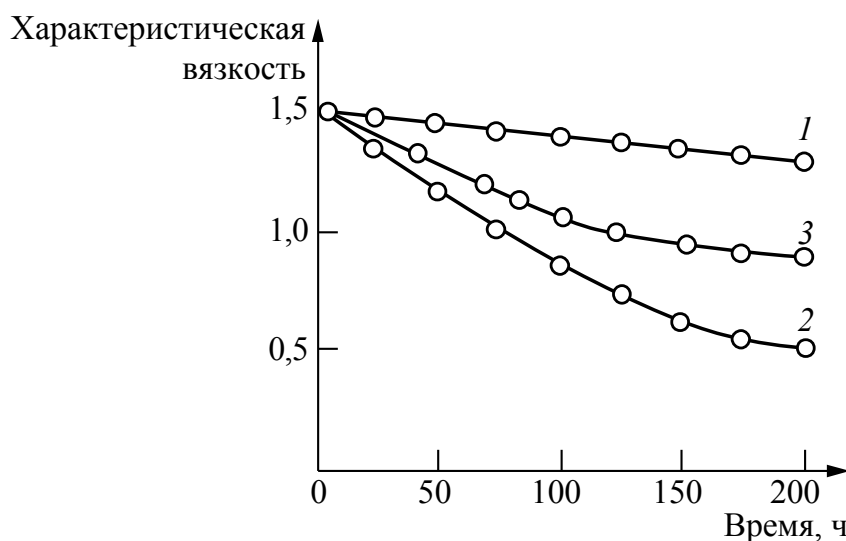


Рис. 57. Влияние ультрафиолетового облучения пленок на характеристическую вязкость растворов ацетилцеллюлозы в ацетоне в атмосфере азота (1); воздуха (2) и попеременно в кислороде и азоте (3)

Глубокие химические изменения происходят в полимерах при действии радиационных излучений независимо от вида энергий ( $\gamma$ -лучи, потоки электронов, нейтронов и др.). Энергия этих излучений составляет величины порядка 9–10 эВ и более, тогда как энергия химических связей в полимерах 2,5–4,0 эВ. Поэтому такие излучения способны вызвать разрыв связей в цепи, но это происходит не всегда вследствие перераспределения и рассеяния (диссипации) энергии. При облучении, например, полиэтилена лишь 5% поглощенной энергии идет на развитие химических реакций, а 95% рассеивается в виде тепла. Под действием излучений высоких энергий происходит деструкция, сшивание полимеров, увеличение ненасыщенности молекулярных цепей, разрушение кристаллических структур.

Под действием  $\gamma$ -лучей излучений молекулы полимера возбуждаются и ионизируются:



где  $P$  – молекула полимера;  $P^+$  – ионизованная молекула;  $e^-$  – электрон;  $P^*$  – возбужденная.

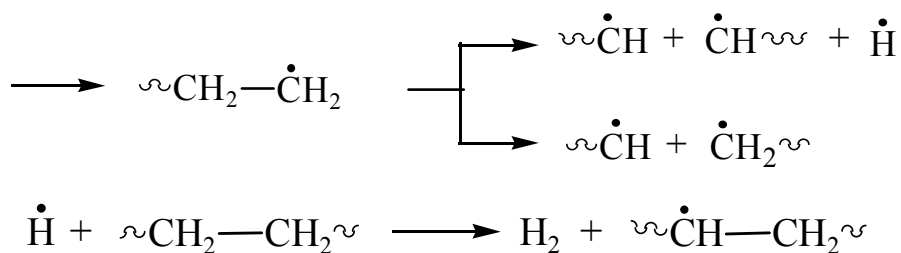
Возбужденная молекула может распасться на два радикала, что и будет актом деструкции:  $P^* \rightarrow R_1\cdot + R_2\cdot$ . Выделяющийся при радиолизе вторичный электрон с относительно низкой скоростью может не только рекомбинировать с образовавшимся ионом полимера (реакция в «клетке»), но и реагировать с другими молекулами (выход из «клетки»), образуя новые ионы. Эти изменения происходят очень быстро ( $10^{-12}$  с). Время жизни полимерных ионов или радикалов зависит от подвижности макромолекул и при низких температурах может составлять величины порядка недель и месяцев.

Ряд полимеров эксплуатируется в атомной промышленности, космосе, где действуют интенсивные потоки различных радиоактивных излучений. Поэтому поведение изделий из полимеров в этих условиях определяет и сроки их эксплуатации.

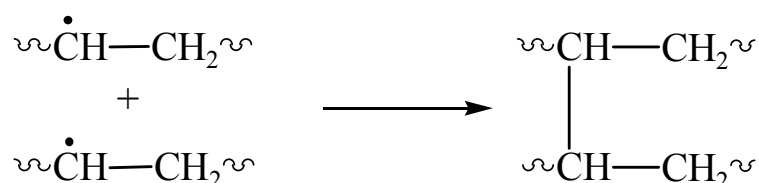
Рассмотрим реакцию радиолиза полиэтилена:

1) излучение

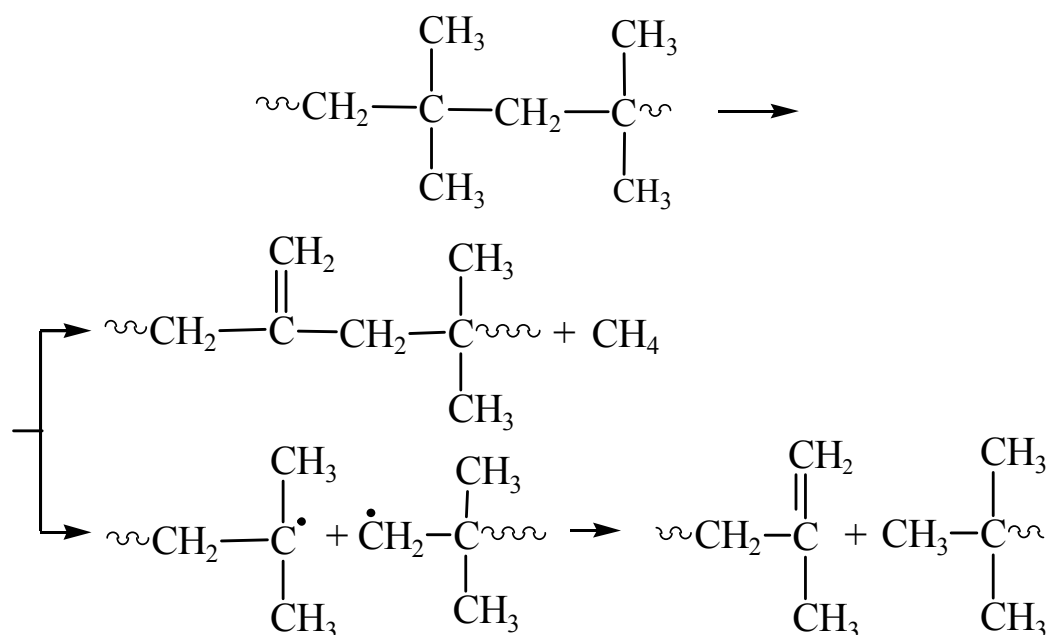




2) сшивание



При облучении линейного полиэтилена среди летучих действительно 99% составляет молекулярный водород. В разветвленном полиэтилене появляется значительное количество бутана. Реакции деструкции и структурирования протекают одновременно, однако в зависимости от химического строения полимеров одна из них может резко преобладать. Деструкции подвергаются, главным образом, полимеры из  $\alpha,\alpha$ -замещенных этиленов (полиметилметакрилат, полиизобутилен, поли- $\alpha$ -метилстирол), целлюлоза, галогенсодержащие полимеры (поливинилхлорид, поливинилиденхлорид, политетрафторэтилен). Почти у всех этих полимеров небольшая величина теплоты полимеризации, а при пиролизе образуется большое количество мономера (см. табл. 6):



Полимеры с высокой теплотой полимеризации, малым выходом мономера при пиролизе, не имеющие четвертичных атомов углерода в цепи, при действии излучений в основном сшиваются (полиэтилен, полистирол, полиизопрен, полибутадиен, полиметилакрилат и др.). Разрывы цепей при облучении происходят по случайному закону, а число разрывов или сшивок пропорционально дозе облучения и не зависит от его интенсивности.

В присутствии кислорода при облучении часто развивается процесс окисления полимера. Стойкость полимеров к облучению увеличивается при наличии в их структуре ароматических колец. Это связано со значительным рассеянием энергии в ароматических структурах, что называется «эффектом губки». Данное явление используется для защиты полимеров от нежелательного действия излучений при радиационном старении. Вещества, которые препятствуют развитию деструктивных процессов при облучении полимеров, называются *антирадами*. Все они содержат в своей структуре ароматические кольца (например, N-фенил-N'-о-толилэтилендиамин, N-циклогексил-N'-фенил-*n*-фенилендиамин, N, N'-дифенил-*n*-фенилендиамин, 1,4-нафтохинон, 2-нафтиламин и др.).

Из волокнообразующих полимеров деструкции под действием ионизирующих излучений подвергается целлюлоза и ее производные. Полиамиды и полиэфиры при облучении в основном сшиваются. Деструкция целлюлозы протекает главным образом за счет разрыва 1,4-ацетальной связи; при этом образуются карбоксильные группы. Влажные целлюлозные волокна, особенно в присутствии кислорода воздуха, деструктируются значительно быстрее. Деструктируются при облучении и производные целлюлозы. Облученная ацетилцеллюлоза используется для получения привитых сополимеров (например, с акрилонитрилом), так как свободные радикалы сохраняются в ней достаточно долго и после облучения.

## **5.2. Деструкция полимеров под воздействием кислорода и химических реагентов**

### **5.2.1. Действие кислорода на полимеры. Окисление и окислительная деструкция**

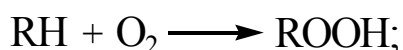
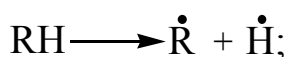
Как уже указывалось, процессы разрушения молекул полимеров сильно ускоряются в присутствии кислорода. Термоокислительная

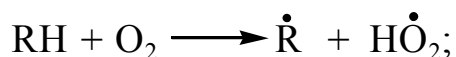
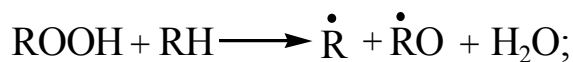
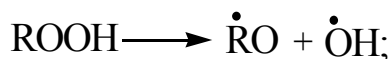
деструкция представляет собой одновременное действие тепла и кислорода. Как правило, она является причиной быстрого выхода полимерных изделий из строя. Скорость термоокислительного распада полимеров обычно выше скорости их чисто термического распада. Для полимеров на углеводородной основе это служит причиной снижения предельных рабочих температур их эксплуатации (до 120–150°C). Процессы термоокислительной деструкции полимеров очень сложны по химической природе. Поэтому изучение их проводилось с помощью модельных низкомолекулярных углеводородов и других соединений.

По представлениям Н. Н. Семенова о цепных реакциях в химии, разработаны теории окисления низкомолекулярных углеводородов. В настоящее время твердо установлено, что термоокислительная деструкция полимеров протекает по механизму цепных реакций с вырожденными разветвлениями. В развитии цепных реакций окисления основная роль принадлежит пероксидным и гидропероксидным соединениям, которые образуются на первых стадиях взаимодействия кислорода с полимером, так как, будучи неустойчивыми, они быстро распадаются на свободные радикалы и дают начало новым цепям окислительных реакций. Такие реакции с выделением различных промежуточных продуктов подробно изучены на примере окисления газообразных низкомолекулярных углеводородов, и их достаточно надежно можно применять при изучении окисления полимеров в конденсированной фазе. На основе представлений о цепных реакциях была экспериментально доказана схема развития цепных реакций окисления полимеров, которая плодотворно применяется при изучении процессов термоокислительной деструкции различных полимеров.

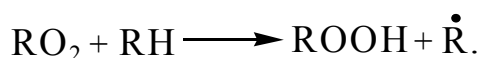
Как и все цепные реакции, эта схема включает стадии инициирования, роста и обрыва кинетической цепи окислительных реакций. Стадия инициирования связана с распадом гидропероксидов, образующихся на начальном этапе взаимодействия кислорода с полимером. Если обозначить молекулу углеводородного полимера RH (указав тем самым на наличие подвижного атома водорода в его макромолекуле), то общая схема реакций окисления будет выглядеть следующим образом:

1) инициирование и разветвление

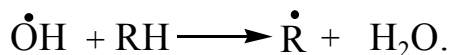
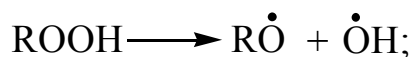




2) рост цепи

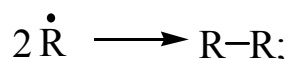


В процессе роста цепи вновь образуются малоустойчивые гидропероксиды, которые приводят к развитию реакций разветвления цепи:

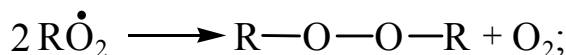
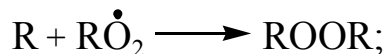


Обрыв цепи происходит в результате столкновения двух радикалов и образований неактивных продуктов при их взаимодействии:

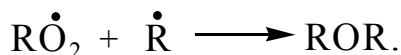
1) сшивка



2) образование перекиси



3) образование эфира



Таким образом, процесс окисления полимеров характеризуется признаками цепных радикальных реакций. Так, на кинетической кривой присоединения кислорода к полимеру имеется индукционный период, величина которого может быть увеличена в присутствии ингибитора (рис. 58).

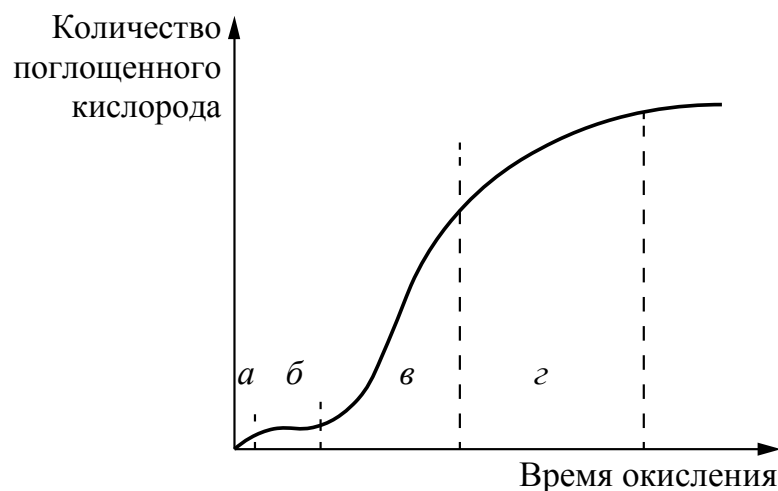


Рис. 58. Кинетическая кривая окисления полимеров:  
*а* – быстрое начальное окисление по активным группам в полимере; *б* – индукционный период (ингибированное окисление); *в* – автокатализ – резкое увеличение скорости в цепном процессе;  
*г* – стадия снижения скорости окисления

Окисление ускоряется также при освещении, причем после удаления источника света имеется так называемый «постэффект» действия света (рис. 59).

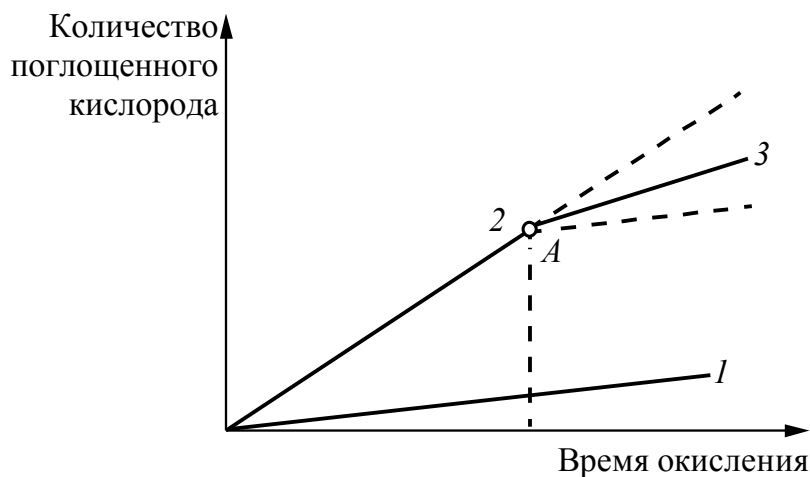


Рис. 59. Влияние солнечного света на окисление полимеров при низких температурах:  
*1* – окисление в темноте; *2* – окисление на свету;  
*3* – окисление после удаления источника света

При повышении температуры индукционный период сокращается, а скорость окисления возрастает (рис. 60).

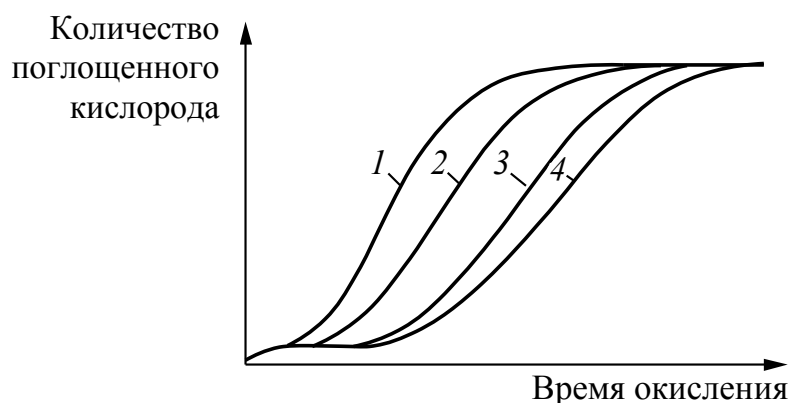
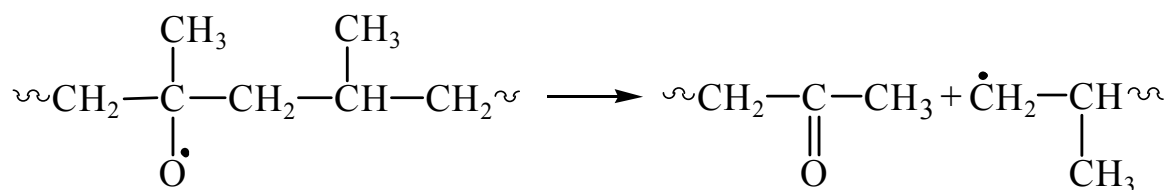
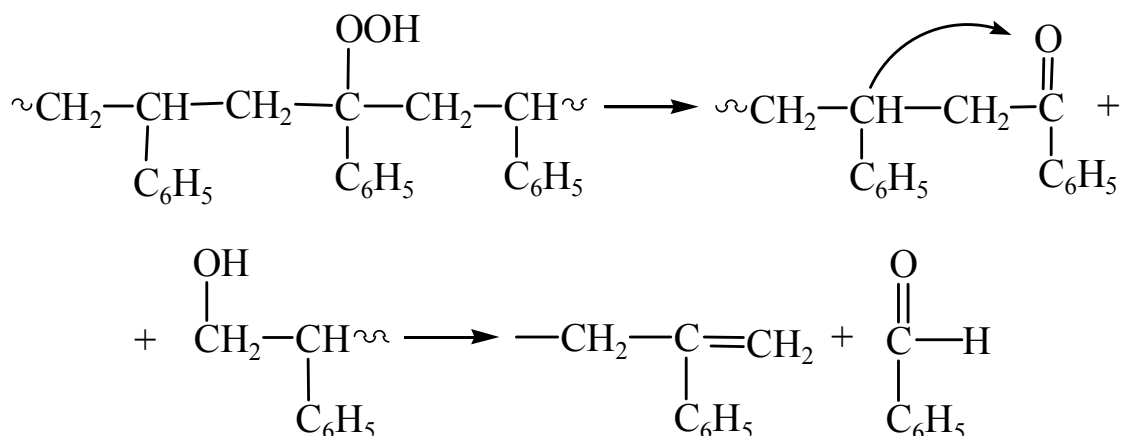


Рис. 60. Кинетические кривые окисления полипропилена при 150 (1); 140 (2); 130 (3) и 120°C (4)

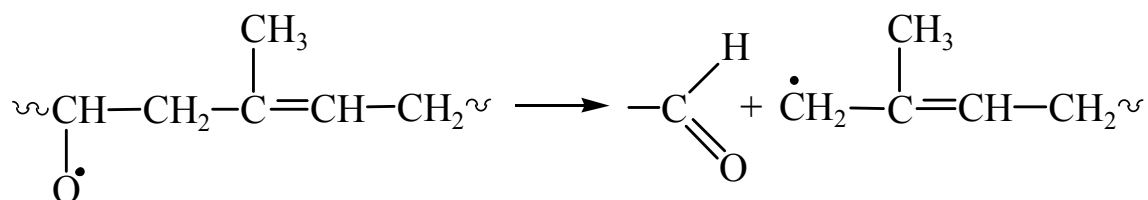
На стадии инициирования окисления свободные радикалы могут образоваться также при действии света, излучений высоких энергий, механических напряжений. Тогда процесс инициирования облегчается, так как полимерные радикалы легко реагируют с молекулярным кислородом. Это приводит к образованию дополнительного количества радикалов, развивающих цепь окислительных реакций. Отрыв водорода от молекулярных цепей полимеров может происходить в тех участках их структуры, которые содержат ослабленные С–Н связи (например,  $\text{CH}_2$ -группа в  $\alpha$ -положении к двойной связи диеновых эластомеров, третичный водород в полистироле или полипропилене и др.). При взаимодействии с кислородом в щелочной среде в макромолекуле целлюлозы образуются карбонильные и карбоксильные группы, что приводит тоже к распаду ее макромолекулы по свободнорадикальному механизму. Эта реакция используется в процессе так называемого предсозревания щелочной целлюлозы и является важной стадией технологического процесса производства вискозного волокна. Некоторые каучуки сшиваются при термоокислительном воздействии, что используется для их вулканизации. Однако в большинстве случаев термоокислительное воздействие приводит к нежелательной деструкции макромолекул полимеров, которая сопровождается резким снижением прочностных свойств полимеров. При окислении полипропилена или полистирола деструкция макромолекул протекает следующим образом:



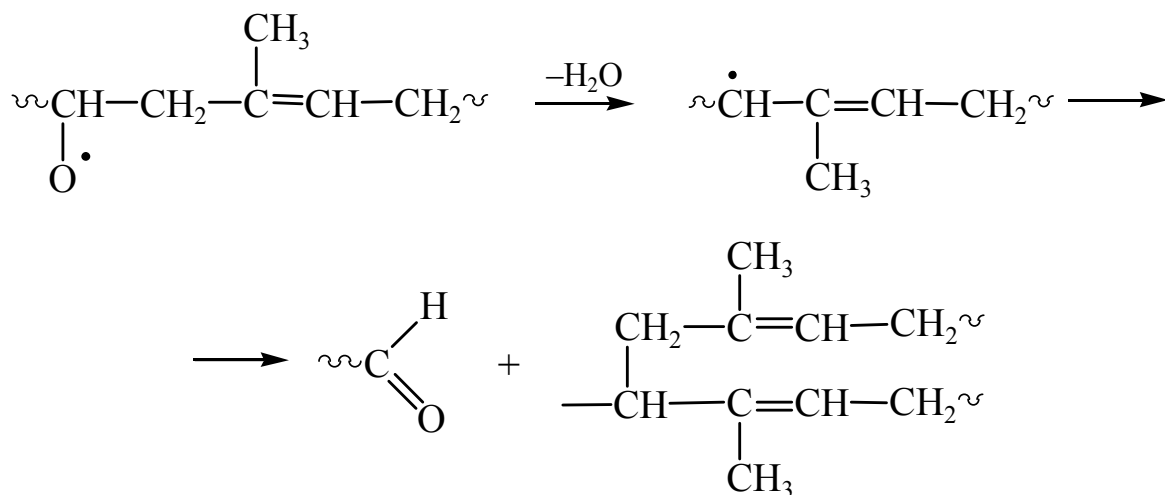




Полиизопрен (натуральный каучук) деструктурируется ввиду диспропорционирования свободных радикалов, образующихся у  $\alpha$ -метиленовых групп в процессе его окисления:



или



разветвление макромолекулы

Спектроскопические исследования окисленных полимеров показывают, что концентрация гидропероксидных групп в макромолекулах вначале растет, а затем резко падает. Одновременно происходит накопление альдегидных, кетонных, спиртовых, эфирных групп, что хорошо подтверждают рассмотренные выше схемы окисления полимеров (рис. 61).

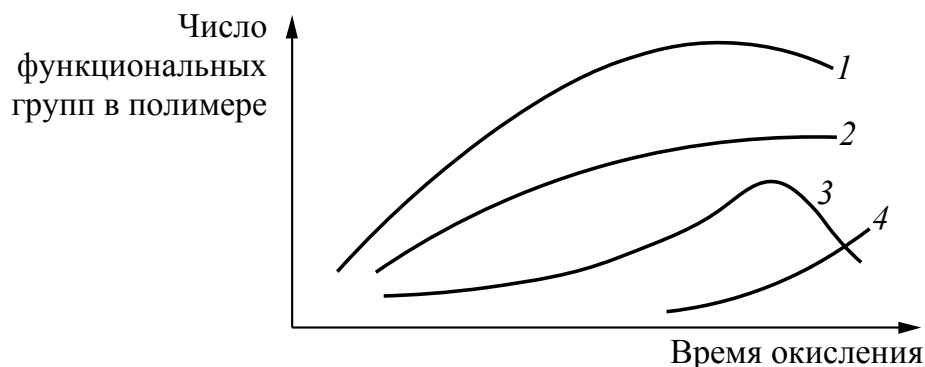


Рис. 61. Кинетика образования кислородсодержащих функциональных групп в процессе окисления полиизопрена при 80°C:  
 1 – кетонные; 2 – гидроксильные;  
 3 – гидропероксидные; 4 – пероксидные

Между количеством химически связанного с ненасыщенным полимером кислорода и степенью деструкции полимера наблюдается линейная зависимость (рис. 62).

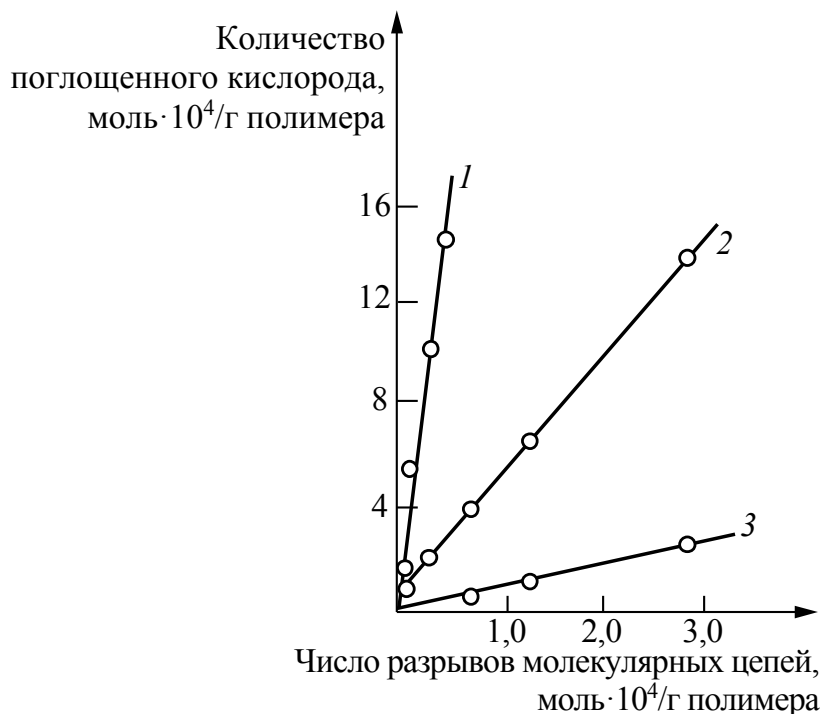
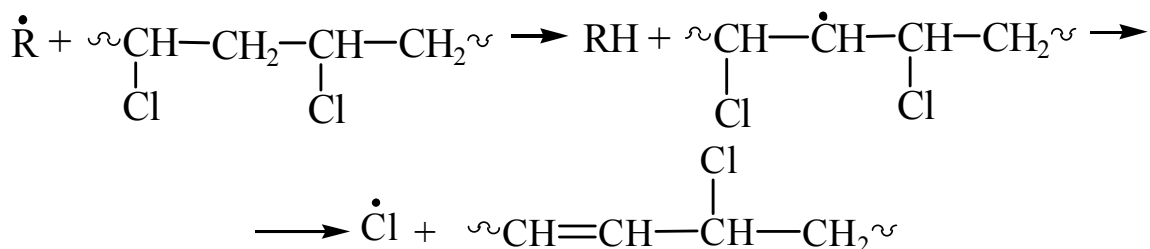
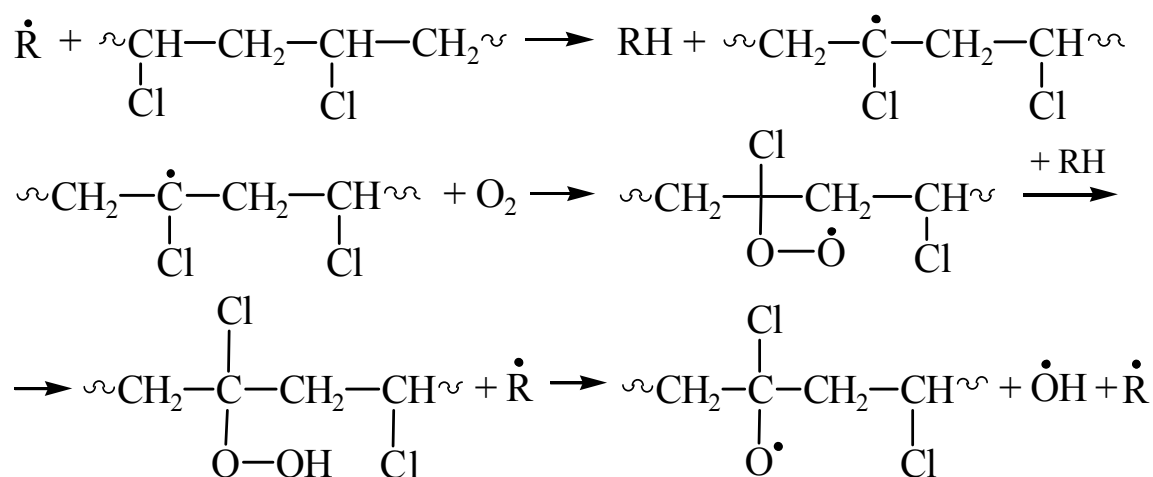


Рис. 62. Зависимость между количеством поглощенного кислорода и степенью деструкции при окислении вулканизатов из натурального каучука при 130 (1); 100 (2) и 75°C (3)

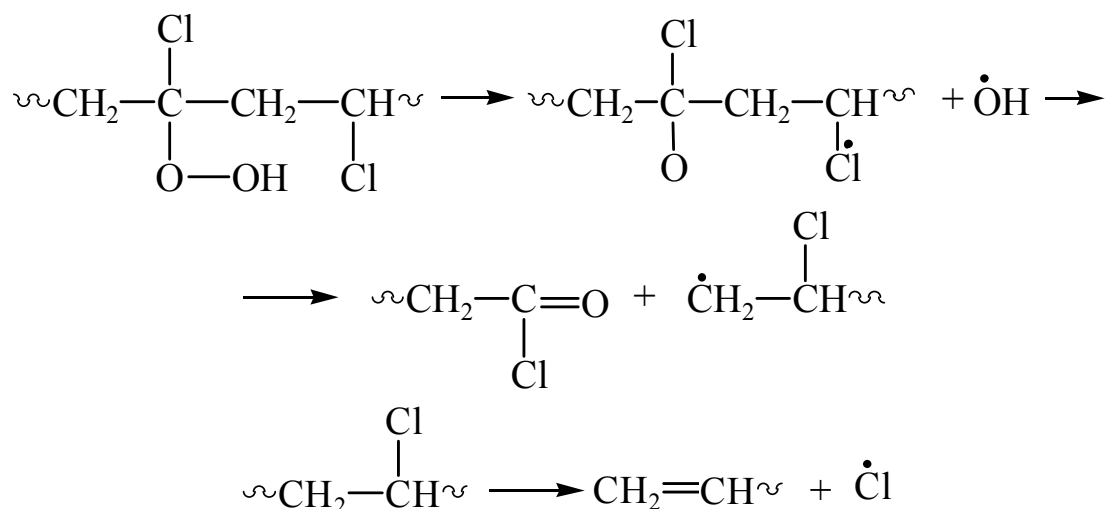
В присутствии кислорода увеличивается скорость дегидрохлорирования поливинилхлорида, так как свободные радикалы облегчают реакцию отрыва атома хлора:



или



или



Если термический распад поливинилхлорида начинается с ненасыщенных концевых групп, то при термоокислительном распаде, протекающем по механизму цепного радикального процесса с вырожденным разветвлением, роль концевых групп в реакциях деструкции уменьшается.

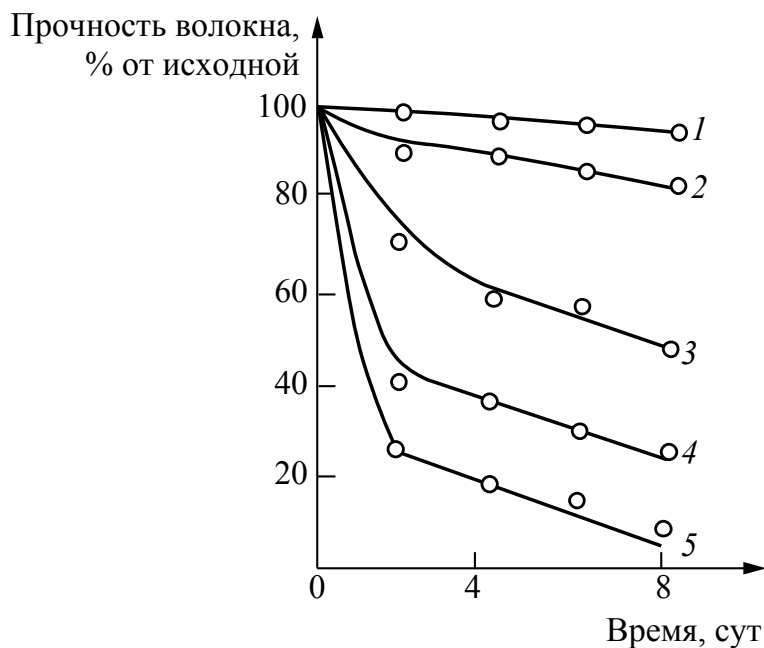
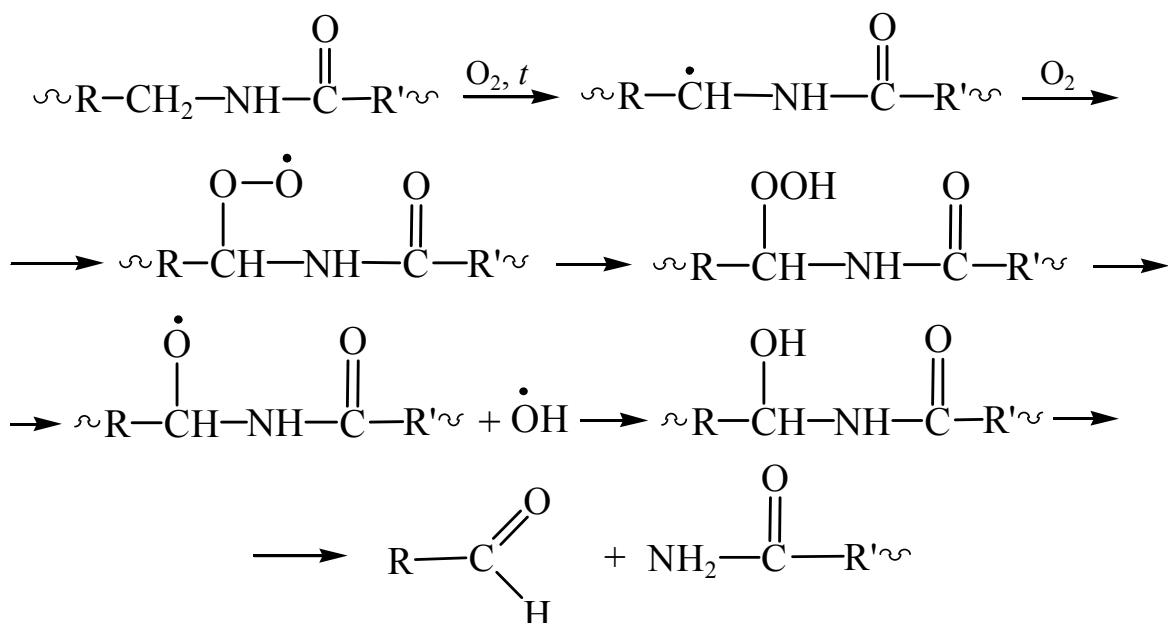


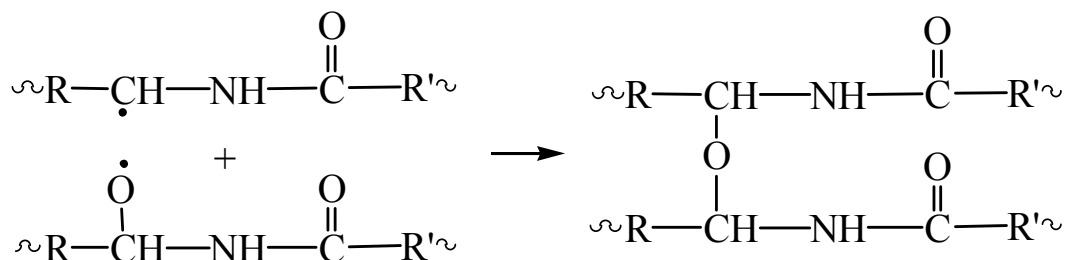
Рис. 63. Зависимость разрывной прочности полиамидного волокна (капрон) от продолжительности нагрева на воздухе при различных температурах:  
1 – 80; 2 – 100; 3 – 120; 4 – 140; 5 – 160°C

В присутствии кислорода сильно ускоряется термическая деградация полиамидов. Этот процесс сопровождается значительной потерей прочности полиамидного волокна.

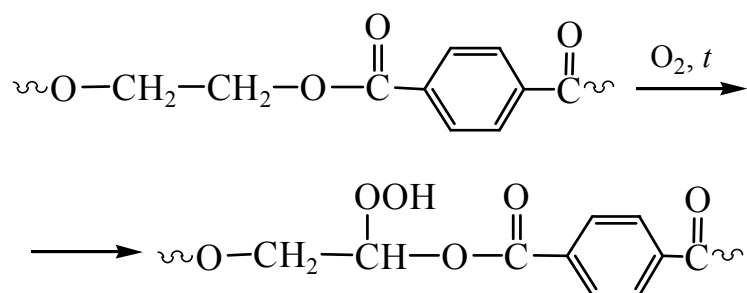
Процесс окисления полиамидов также является цепной реакцией и начинается у водорода в  $\alpha$ -положении к NH-группе:



При рекомбинации макрорадикалов могут образоваться поперечные химические связи между макромолекулами:



Аналогичным образом протекает термоокислительная деструкция полиэфиров. Процесс термоокислительной деструкции полиэтилентерефталата (лавсана) при температурах 170–220°C протекает через образование окисей и перекисей у метиленовых групп:



После распада гидроперекиси молекула лавсана распадается. Могут образоваться также неустойчивые циклические окиси и перекиси, которые при разрыве образуют карбонильные и карбоксильные группы, ослабляющие эфирную связь и облегчающие ее разрыв.

Наиболее устойчивы при термоокислительной деструкции неорганические и кремнийорганические полимеры, а также фторированные углеводородные полимеры. Сравнительная стойкость полимеров различных классов к термоокислительной деструкции может быть проиллюстрирована данными табл. 7.

Таблица 7

**Сравнительная стойкость полимеров к термоокислительной деструкции**

Наименование полимера	Химическая формула повторяющегося звена	Потеря массы (%) за 34 ч при 350°C на воздухе
Политрифтор-хлорэтилен	$  \begin{array}{c}  \text{F} \quad \text{F} \\    \quad   \\  \sim\text{C}-\text{C}\sim \\    \quad   \\  \text{Cl} \quad \text{F}  \end{array}  $	98,9

Окончание табл. 7

Наименование полимера	Химическая формула повторяющегося звена	Потеря массы (%) за 34 ч при 350°C на воздухе
Полиамид (капрон)	$\sim \text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_5-\text{NH} \sim$	94,3
Эпоксидная смола	$\sim \text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2 \sim$	93,1
Полиэтилентерефталат (лавсан)	$\sim \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O}) \sim$	91,2
Полиакрилонитрил	$\sim \text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN}) \sim$	72,0
Фенолформальдегидная смола	$\sim \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})-\text{CH}_2 \sim$	68,0
Полидиметиленилсилоксан	$\sim \text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2-\text{O} \sim$	22,8
Полидиметилфенилалюмосилоксан	$\sim \text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2-\text{O}-\text{Al}(\text{O} \sim)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{R})_2-\text{O} \sim$	8,8
Политетрафторэтилен (тефлон)	$\sim \text{C}(\text{F})_2-\text{C}(\text{F})_2 \sim$	2,1

5.2.2. Деструкция полимеров под действием химических агентов

Рассмотрим кратко реакции расщепления макромолекул полимеров под действием различных химических реагентов (кислоты, щелочи и др.), протекающие в полимерах с функциональными группами в цепях. Сюда относятся гидролиз, ацидолиз, аминолиз в целлюлозе, полиэфирах, полиамидах и других полимерах, широко используемых

при производстве волокон и пленок. Эти реакции протекают по закону случая и приводят к беспорядочному расщеплению макромолекул полимеров и ухудшению их свойств.

Гидролитическая деструкция полимеров наиболее подробно изучена на примере целлюлозы и белков.

Статистическое рассмотрение беспорядочного расщепления макромолекул под действием, в частности, гидролитических факторов приводит к следующим количественным зависимостям. Степень деструкции  $\alpha$  в предположении, что все связи, способные к расщеплению, одинаково реакционноспособны, выражается зависимостью  $\alpha = P / (N_0 - 1)$ , где  $P$  – число разорвавшихся при гидролизе связей за время  $t$ ;  $N_0$  – число элементарных звеньев в исходной макромолекуле полимера, т. е.  $(N_0 - 1)$  – число связей в исходной макромолекуле, способных к расщеплению.

Но степень деструкции в зависимости от времени реакции выражается как  $\alpha = 1 - e^{-kt}$ , где  $k$  – константа скорости мономолекулярной реакции расщепления. Тогда  $P = (N_0 - 1) (1 - e^{-kt})$ . Длина полимерной цепи в момент времени  $t$  реакции ( $N_t$ ) равна  $N_t = N_0 / (P + 1)$ . Если степень деструкции невелика, т. е. значение  $N_t$  достаточно велико по сравнению с  $N_0$ , то путем анализа этих уравнений можно получить довольно простую зависимость для скорости гидролитической деструкции:  $(1 / N_t) - (1 / N_0) = kt$ . Величины  $1 / N_0$  и  $1 / N_t$  пропорциональны, соответственно, начальной концентрации концевых групп ( $n_0$ ) и мгновенной их концентрации ко времени  $t$  ( $n_t$ ). Тогда  $n_t - n_0 = k' t$ , т. е. скорость деструкции представляет собой разницу между мгновенной и начальной концентрацией концевых групп в полимере. Концентрация концевых групп в процессе гидролитической деструкции линейно нарастает во времени в соответствии со статистическим характером протекания реакции.

Если полимеры имеют линейное строение цепей, то длина цепи (или молекулярная масса) и концентрация концевых групп однозначно связаны с вязкостью растворов полимеров (рис. 64), и таким образом степень деструкции может быть легко оценена по изменению характеристической вязкости растворов. При гидролизе целлюлозы происходит разрыв глюкозидной связи между элементарными звеньями в макромолекуле, причем легче этот процесс протекает в присутствии кислот ( $H_2SO_4$ ;  $HCl$ ;  $H_3PO_4$ ).

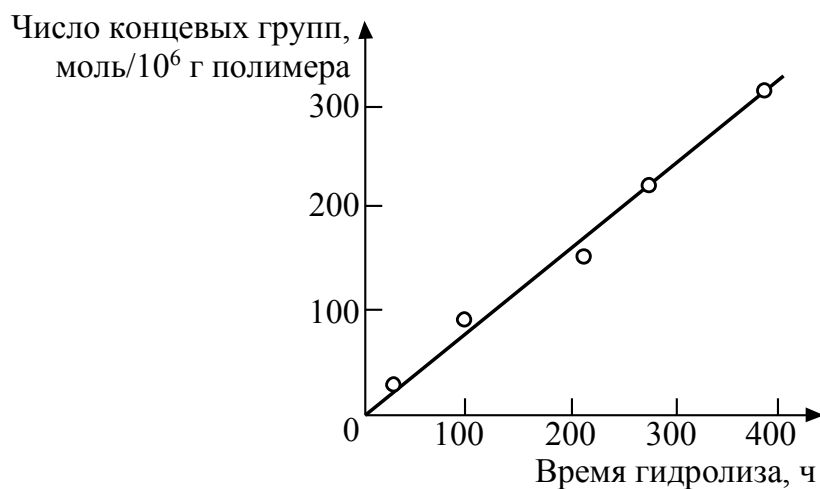
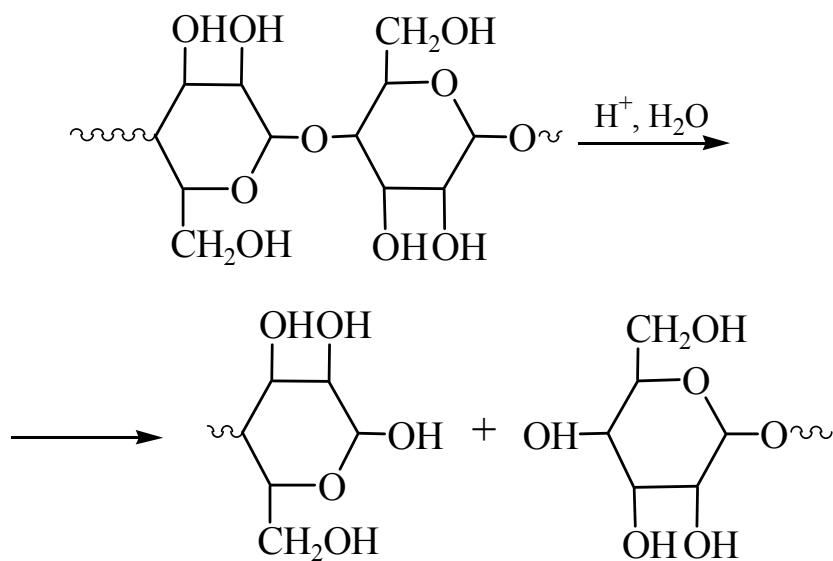


Рис. 64. Гидролиз волокон из аморфного полиэтилентерефталата в 5 н. соляной кислоте при 70°C

В принципе реакцию можно довести до образования глюкозы, но обычно образуются промежуточные сахарады, построенные по типу целлюлозы, или более высокомолекулярные продукты:



Процесс гидролиза в значительной степени зависит от степени упорядоченности макромолекул целлюлозы. Чем меньше эта упорядоченность, тем более доступны участки макромолекул в неупорядоченных областях атаке гидролизующих агентов. По типу кислотного гидролиза целлюлозы протекает микробиологическая деструкция ее под действием природных ферментов. Деструкция целлюлозы под действием щелочей выполняется при повышенных температурах, и реакция идет уже по типу деполимеризации.



При гидролизе полиамидов, который эффективнее протекает в кислой среде, образуются карбоксильные и аминные группы в местах разрыва макромолекул. В этом случае кристаллизация также способствует снижению скорости гидролиза вследствие замедления диффузии реагентов к функциональным группам макромолекул. Характеристическая вязкость растворов поли-ε-капролактама и полигексаметиленадипамида линейно убывает со временем гидролиза.

### 5.2.3. Принципы стабилизации полимеров в целях защиты их от старения

Старение полимеров представляет сумму физико-химических изменений их исходной структуры под воздействием химических реакций, протекающих под действием тепла, света, радиационных излучений, механических напряжений, кислорода, озона, кислот, щелочей. Эти реакции приводят к деструкции полимерных цепей или их нежелательному, неконтролируемому сшиванию, в результате чего полимеры становятся липкими и мягкими (деструкция) или хрупкими и жесткими (сшивание), а главное – менее прочными. В реальных условиях эксплуатации полимерных изделий на них действует одновременно несколько из перечисленных факторов: солнечный свет, кислород воздуха, озон. Для стран с жарким климатом на это накладывается еще повышенная температура, влажность. При работе многие полимерные изделия разогреваются (например, при многократных деформациях эластомеров) или используются в условиях повышенных температур, в результате чего интенсивно развиваются термическое и термоокислительное старение полимеров.

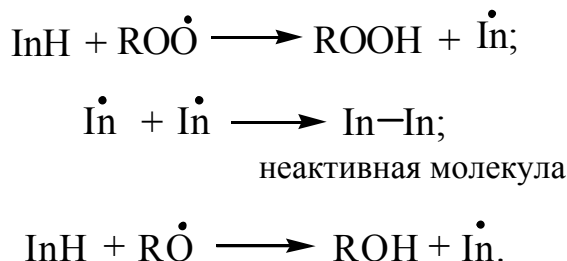
Таким образом, проблема защиты полимеров от старения является комплексной и должна учитывать все эти факторы. Уже из краткого рассмотрения видов деструктирующих воздействий на полимеры можно заключить, что главными из них являются термическая и термоокислительная деструкции, усиливающиеся при одновременном действии света. Эти процессы протекают главным образом по механизму цепных радикальных реакций. Следовательно, меры защиты должны быть в первую очередь направлены на подавление этих реакций в полимерах. Из рассмотрения химических свойств и реакций полимеров мы знаем, что благодаря высокомолекулярной природе

полимеров очень малые количества низкомолекулярных химических реагентов способны вызывать существенные изменения физических и механических свойств полимеров. Это в полной мере относится и к кислороду как наиболее распространенному химическому агенту, в контакте с которым работают полимерные изделия. Следовательно, для защиты полимеров от этих вредных воздействий или для стабилизации полимеров и изделий из них во времени можно использовать малые добавки низкомолекулярных веществ, которые будут прерывать развитие цепных реакций, например окисления. Такие вещества, как мы знаем, называются *ингибиторами* цепных реакций. Следовательно, проблема стабилизации полимеров – это главным образом проблема поиска эффективных ингибиторов или стабилизаторов, которые, будучи добавлены в полимер в очень малых количествах, не давали бы возможности развиваться нежелательному цепному процессу деструкции макромолекул.

Рассмотрим основные пути стабилизации полимеров и определим круг веществ, которые выполняют функцию стабилизаторов. Поскольку стабилизация связана главным образом с защитой полимера от действия кислорода, тепловых и световых воздействий, то эти стабилизаторы часто называют *противостарителями*; они служат и как *антиоксиданты*, т. е. вещества, препятствующие развитию цепи окислительных реакций в полимерах.

По механизму действия антиоксиданты делятся на две большие группы. К первой относятся вещества, обрывающие окислительную цепь реакций, т. е. ингибиторы, реагирующие со свободными радикалами на стадии их образования. Сюда относятся широко применяемые в практике антиоксиданты аминного и фенольного типов. Ко второй группе относятся вещества, предотвращающие разложение гидроперекисей по радикальному механизму, т. е. разрушающие гидроперекиси до неактивных для развития окислительной цепи продуктов. Это так называемые антиоксиданты превентивного действия, к которым относятся сульфиды, меркаптаны, тиофосфаты, соли диалкилдитиокарбаминных кислот. Антиоксиданты первой группы характеризуются наличием в их молекуле подвижного атома, который отрывается и участвует в радикальных реакциях легче, чем активные атомы водорода молекул полимера. Образующиеся при этом свободные радикалы ингибитора малоактивны и не могут вызвать продолжение цепи

радикальных реакций. Если обозначить молекулу ингибитора  $\text{InH}$ , то схема реакции обрыва окислительной цепи выглядит так:



Ингибиторы этого типа увеличивают длину индукционного периода окисления на кинетической кривой. После исчерпания ингибитора процесс окисления продолжается (рис. 65).

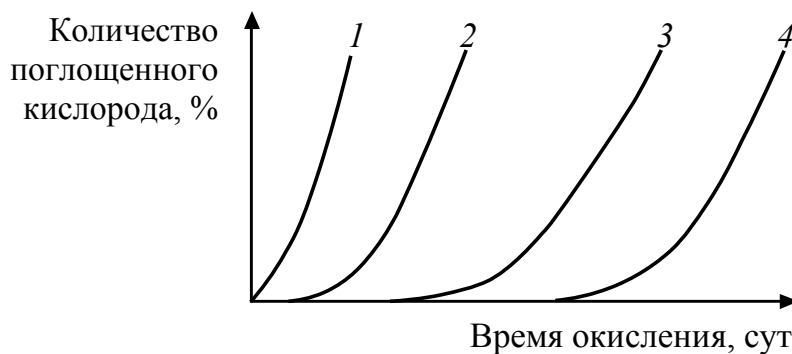


Рис. 65. Кинетические кривые окисления полипропилена при  $140^\circ\text{C}$  в присутствии различных антиоксидантов в эквимольных количествах:  
1 – без антиоксиданта; 2 – бензидин; 3 – дифениламин;  
4 – фенил- $\beta$ -нафтиламин

Защитное действие антиоксидантов, которое характеризуется величиной индукционного периода на кривой поглощения кислорода при данной температуре, зависит от количества примененного антиоксиданта. Существует критическая концентрация его в полимере, ниже которой защитное действие не проявляется, и оптимальная концентрация, при которой индукционный период имеет наибольшую длину. Ниже и выше оптимальной концентрации величина индукционного периода заметно снижается (рис. 66).

Антиоксиданты превентивного действия, например тиофосфаты, обычно не влияют на величину индукционного периода, но сильно снижают скорость присоединения кислорода к полимеру в главном периоде процесса. Чрезвычайно важным в практическом

отношении является синергизм, т. е. взаимоусиление действия смеси двух антиоксидантов первой и второй групп. Если применить два слабых антиоксиданта из этих групп отдельно, то величина индукционного периода будет невелика.

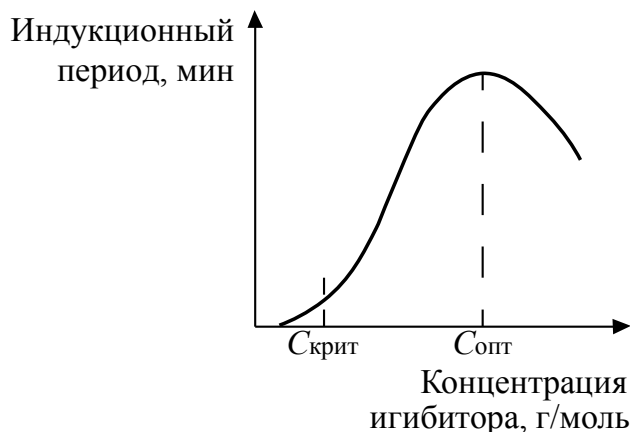
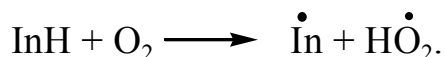


Рис. 66. Зависимость величины индукционного периода окисления полимеров от концентрации ингибитора окисления (указаны критическая и оптимальная концентрации ингибитора)

Если же применить их смесь, общая концентрация которой в полимере будет постоянна, то наблюдается увеличение индукционного периода по сравнению с аддитивной величиной, которое имеет резкий максимум при близких молярных концентрациях этих антиоксидантов (рис. 67).

Таким действием обладает, например, смесь дилаурилтиодипропионата (антиоксидант превентивного действия) и ионола (антиоксидант, обрывающий окислительную цепь) для стабилизации полипропилена или фосфата и фенола для ненасыщенных полимеров.

Рассмотрим более подробно действие антиоксидантов при окислении полимеров. Фенолы и ароматические амины содержат в своих молекулах слабо связанный атом водорода, который обрывает цепи окисления. Однако водород в молекуле антиоксиданта  $\text{InH}$  может при больших его концентрациях реагировать не только со свободными радикалами окислительной цепи, но и с молекулярным кислородом:



Этим объясняется уменьшение величины индукционного периода после оптимальной концентрации ингибитора. Радикал  $\text{HO}_2^\bullet$  реагирует с полимером (RH) с развитием цепи окисления:

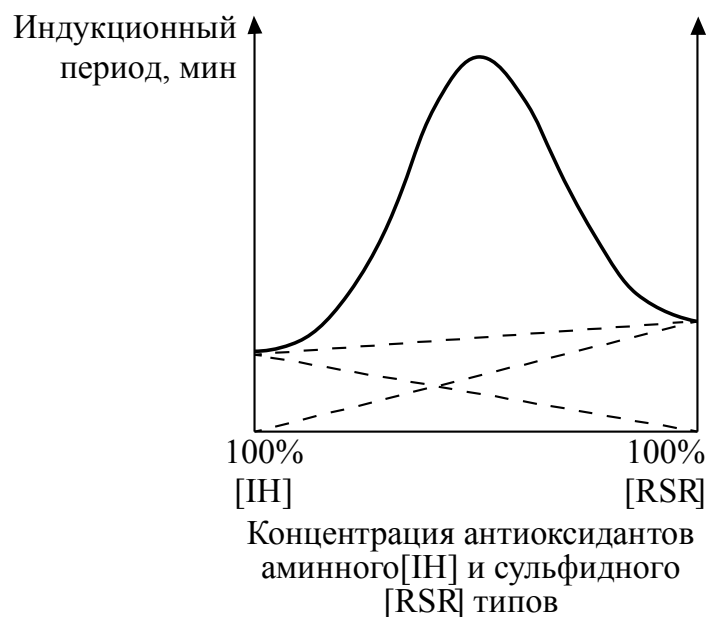
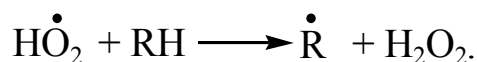
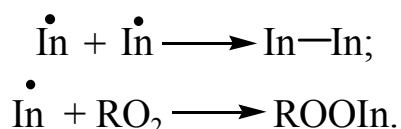


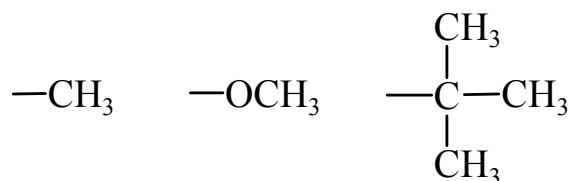
Рис. 67. Синергизм защитного действия при совместном применении в качестве антиоксидантов в полимерах аминов и сульфидов

Кроме того, образуемая при обрыве цепи антиоксидантом молекула гидропероксида полимера ( $\text{RO}_2 + \text{InH} \rightarrow \text{ROOH} + \text{In}^\bullet$ ) может распадаться с образованием двух активных радикалов ( $\text{ROOH} \rightarrow \text{RO} + \text{OH}^\bullet$ ), что приведет к вырожденному разветвлению цепи.

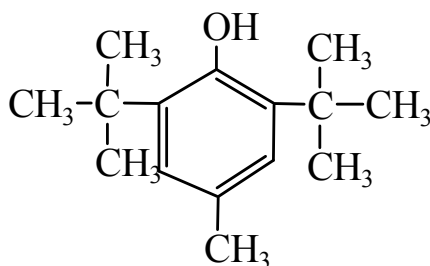
Радикалы ингибитора мало активны и реагируют либо друг с другом, либо с другими радикалами, обрывая, таким образом, реакционные цепи:



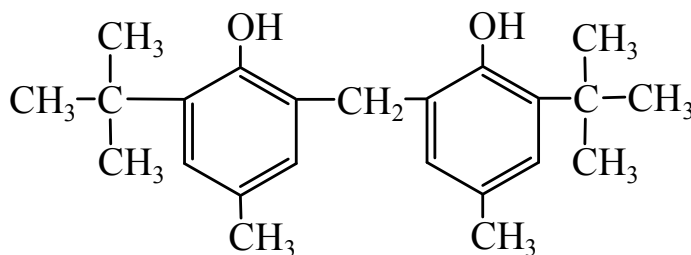
Фенольные антиоксиданты обычно содержат в молекуле фенола различные заместители в орто- и паразолах. Увеличение активности антиоксиданта достигается введением электронодонорных заместителей:



Повышению активности способствует также введение разветвленных алкильных заместителей только в орто-положение. Пример такого типа антиоксиданта – ионол (4-метил-2,6-дитретбутилфенол)

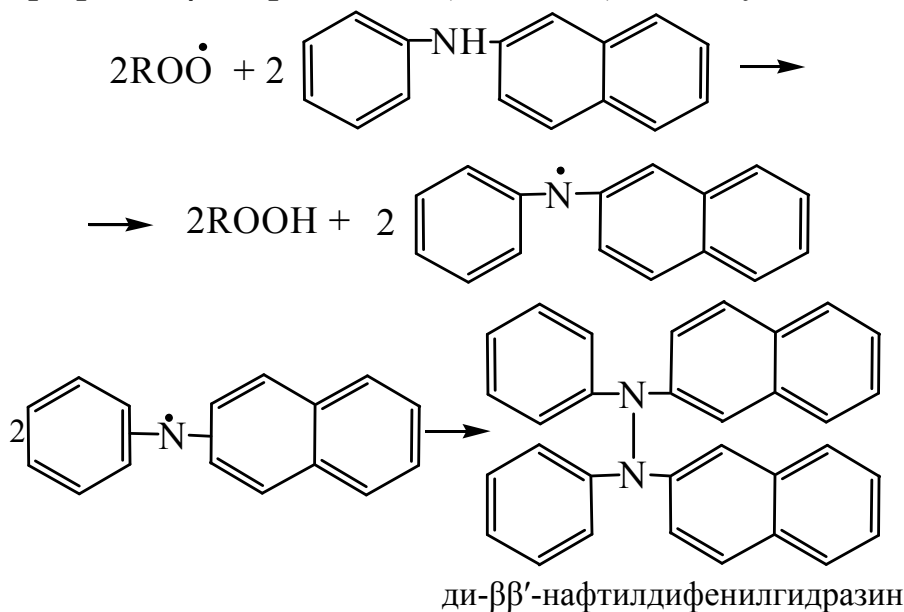


или бис-фенол-2,2-метилен-бис (4-метил-6-третбутилфенол):

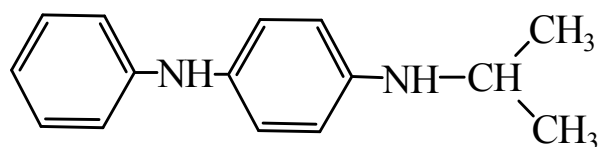


антиоксидант 2246

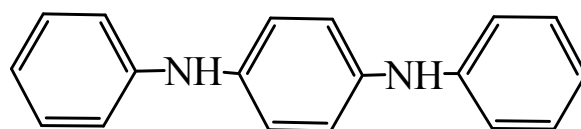
Широко распространены антиоксиданты типа вторичных ароматических аминов, действующие аналогично фенолам (содержат подвижный атом водорода). Обычно амины активнее фенолов. Например, фенил-β-нафтиламин (неозон D) действует по схеме



Введение гидроксила или метоксигруппы в пара-положение фенольного заместителя при атоме азота увеличивает эффективность защитного действия антиоксиданта. Еще более активны производные, содержащие две аминогруппы: N-фенил-N'-изопропил-парафенилендиамин (антиоксидант 4010 NA)

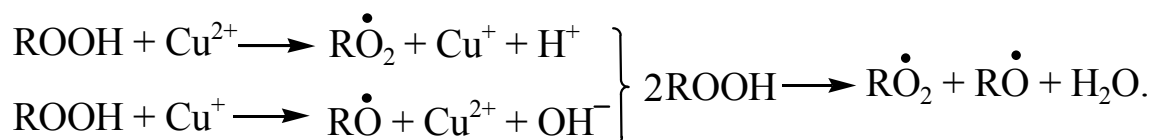


и N, N'-дифенил-пара-фенилендиамин (нонокс):

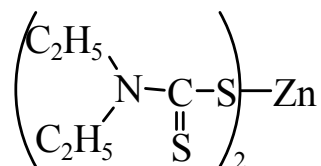


Все указанные антиоксиданты при концентрациях менее 1–2% эффективно защищают полимеры.

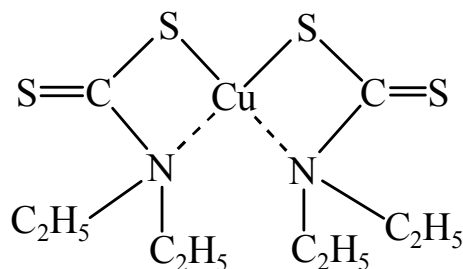
Превентивные антиоксиданты, в отличие от фенольных и аминных, разлагают перекиси и гидроперекиси, образующиеся на начальных этапах окисления полимеров, до неактивных продуктов. Присутствие этих антиоксидантов особенно важно, если в полимере содержатся соли металлов переменной валентности – активные катализаторы окисления:



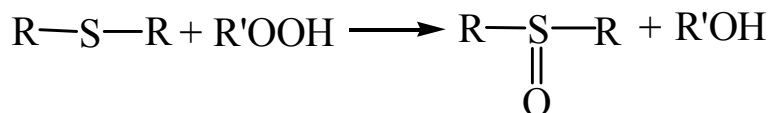
Превентивный антиоксидант диэтилдитиокарбамат цинка



образует комплекс с этим металлом, который не ионизован и таким образом не может влиять на развитие окислительной цепи:

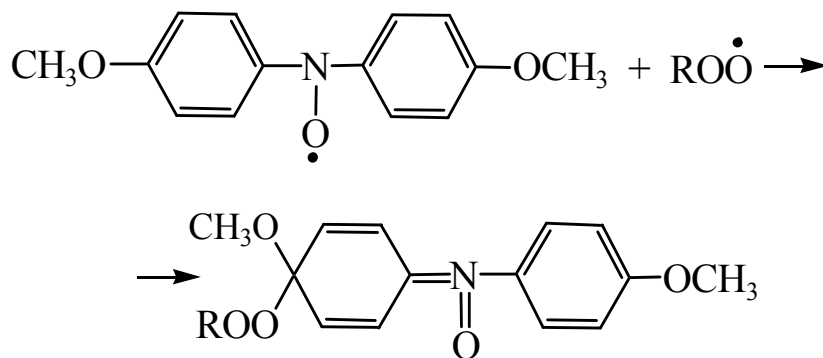


Гидроперекиси разлагаются дитиокарбаматами, дитиофосфатами, сульфидами, меркаптанами. Например, органические сульфиды разлагают гидроперекиси по схеме



Вероятно, синергизм действия смеси амина и сульфида объясняется тем, что первый компонент при обрыве цепи окисления дает молекулу гидроперекиси (см. выше), а второй разрушает ее, увеличивая время жизни первого компонента (амин), поскольку уменьшается число окислительных цепей. Амины и фенолы более эффективны при низких температурах окисления, а превентивные антиоксиданты – при высоких.

Кроме этих классов антиоксидантов, эффективную защиту полимеров от окисления оказывают соединения с системами сопряжения, в которых электроны делокализованы и свободно перемещаются по всей молекуле (как в металлах), и некоторые соединения типа стабильных радикалов. К последним относятся азотокисные радикалы ароматических и алифатических соединений. Например,



Азотокисные радикалы, следовательно, обрывают окислительную цепь реакций, дезактивируя радикалы  $\text{ROO}\cdot$  или  $\text{R}\cdot$ . Их применение рационально для полимеров, которые не содержат подвижных атомов водорода в макромолекулах (полиформальдегид, полиамид), так как в противном случае азотокисные радикалы могут отрывать подвижный атом водорода полимера и инициировать цепной процесс окисления.

В настоящее время накоплен большой материал по механизму старения и стабилизации полимеров. Этому способствовало применение ряда современных методов исследования, например метода электронного парамагнитного резонанса, позволяющего идентифицировать



количество и структуру свободных радикалов, образующихся при окислении, термическом, фотохимическом, радиационном, механическом распаде полимеров, метода ядерного магнитного резонанса и др. Большой вклад в развитие наших знаний о старении и стабилизации полимеров внесли труды советских ученых – Семёнова Н. Н., Эмануэля Н. М., Баха А. Н., Неймана М. Б. и др. Широко проведенные исследования позволили разработать эффективные методы стабилизации различных классов полимеров. Для многих из них разработаны меры комплексной защиты от теплового, термоокислительного, светоозонного, радиационного старения. При этом оценка эффективности противостарителей осуществляется не только по активности в химических реакциях, но и по растворимости в полимере, летучести, термостабильности и другим факторам. Полиэтилен, например, хорошо защищается от термоокислительной деструкции в присутствии небольших количеств (0,01%) фенольных или аминных антиоксидантов, что важно для его переработки.



Рис. 68. Изменение прочности полиамидного волокна (капрон) в зависимости от времени нагрева при 150 (1, 3) и 180°C (2, 4) (стабилизатор N, N'-ди-β-нафтил-пара-фенилендиамин введен в процессе полимеризации):  
1, 2 – без стабилизатора; 3, 4 – со стабилизатором

При эксплуатации полиэтилен достаточно стабилен, тогда как полипропилен нуждается в антиоксидантах для защиты от старения при эксплуатации. Здесь более эффективны производные

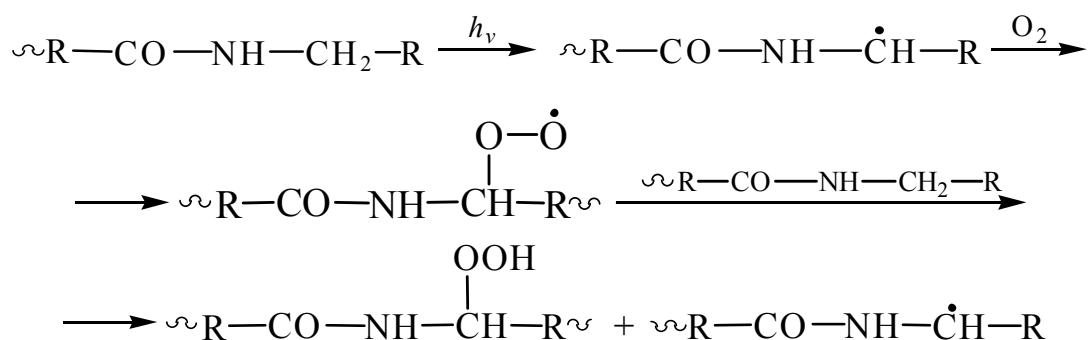
фенилендиаминов. Для защиты полиэтиленовых пленок от действия ультрафиолетового света применяют бис-фенолы. Весьма важна проблема стабилизации ненасыщенных полимеров (каучуков), где достаточно эффективны аминные противостарители или их сочетание с превентивными антиоксидантами.

При стабилизации поливинилхлорида надо учитывать, что он отщепляет хлористый водород уже при обычных условиях эксплуатации. Этот процесс ускоряется под действием солнечного света, нагревания и сопровождается появлением хрупкости и изменением цвета у изделий из поливинилхлорида. Переработка поливинилхлорида проводится при температурах 170–190°C, что требует присутствия термостабилизаторов. Процесс термодеструкции осложняется еще и окислительными реакциями. Поэтому в качестве стабилизаторов в этом случае используют смеси различных веществ (5–6 компонентов): стеараты свинца или кадмия, основные соединения (для поглощения HCl), бензофенолы (защита от ультрафиолетовых лучей), фосфиты (разложение перекисей).

Кроме того, могут вводиться еще вещества, связывающие продукты реакции указанных типов стабилизаторов с HCl и другими веществами.

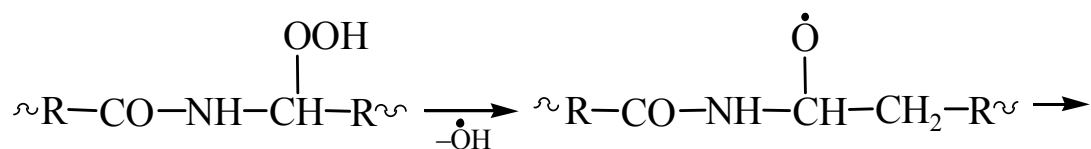
Освещение полиамидных пленок приводит к увеличению их оптической плотности (по сравнению с хранением в темноте).

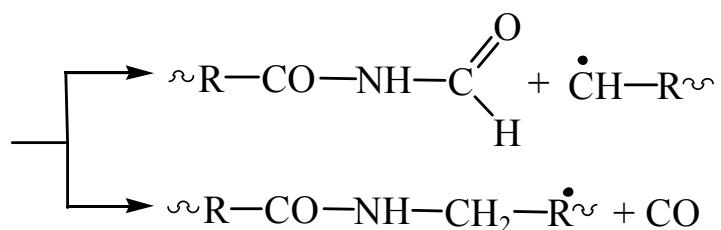
При освещении полиамидов образуются свободные радикалы:



и т. д.

Гидропероксиды распадаются далее, приводя к деструкции макромолекул:





Оксид углерода был обнаружен в продуктах деструкции. Старение полиамидов под действием солнечного света является одной из сложных проблем стабилизации этого класса полимеров.

Проблема стабилизации полимеров является весьма сложной и многоплановой, так как здесь приходится учитывать влияние не только различных факторов старения, но и химическую, и физическую структуру полимеров. Детальное изучение процессов старения проводится обычно для каждого класса полимеров отдельно.

Учебное издание

**Крутько** Эльвира Тихоновна  
**Глоба** Анастасия Ивановна  
**Прокопчук** Николай Романович

# **ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ И КОМПОЗИЦИЙ**

В 2-х частях

Часть 1

Учебник

Редактор *Е. И. Гоман*  
Компьютерная верстка *Е. В. Ильченко*  
Дизайн обложки *П. П. Падалец*  
Корректор *Е. И. Гоман*

Подписано в печать 28.07.2021. Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать ризографическая.  
Усл. печ. л. 12,3. Уч.-изд. л. 12,5.  
Тираж 150 экз. Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение:  
УО «Белорусский государственный технологический университет».  
Свидетельство о государственной регистрации издателя,  
изготовителя, распространителя печатных изданий  
№ 1/227 от 20.03.2014.  
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.