

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Е. П. Усс, Ж. С. Шашок, А. В. Лешкевич

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Рекомендовано
учебно-методическим объединением по образованию в области
природопользования и лесного хозяйства в качестве
учебно-методического пособия для студентов учреждений
высшего образования по специальности 6-05-0722-01 «Технология
деревообрабатывающих производств» профилиаций «Технология
деревообработки», «Технология и дизайн мебели»

Минск 2026

УДК [547+678](075.8)

ББК 24.2+24.7я73

У78

Рецензенты:

кафедра материаловедения и ресурсосберегающих технологий
УО «Гродненский государственный университет
имени Янки Купалы» (кандидат технических наук,
доцент, заведующий кафедрой *А. А. Скаскевич*);
кандидат технических наук, заместитель начальника
центральной заводской лаборатории инженерно-технического
центра ОАО «Белшина» *С. А. Перфильева*

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

Усс, Е. П.

У78

Органическая химия и высокомолекулярные соединения :
учеб.-метод. пособие для студентов специальности 6-05-0722-01
«Технология деревообрабатывающих производств» профили-
заций «Технология деревообработки», «Технология и дизайн
мебели» / Е. П. Усс, Ж. С. Шашок, А. В. Лешкевич. – Минск :
БГТУ, 2026. – 142 с.

ISBN 978-985-897-264-6.

В учебно-методическом пособии представлен материал о строении высокомолекулярных соединений и особенностях их свойств. Приведены сведения о номенклатуре и классификации полимеров. Изложены основные методы синтеза полимеров по цепным и ступенчатым реакциям, показаны их химические превращения. Рассмотрены современные представления о структуре высокомолекулярных соединений, об их фазовых, физических и агрегатных состояниях, о растворах полимеров. Приведены некоторые вопросы химии древесины, а также затронуты тенденции использования полимеров в деревообрабатывающей промышленности.

УДК [547+678](075.8)

ББК 24.2+24.7я73

ISBN 978-985-897-264-6

© УО «Белорусский государственный
технологический университет», 2026

© Усс Е. П., Шашок Ж. С.,
Лешкевич А. В., 2026



ПРЕДИСЛОВИЕ

Уникальные свойства высокомолекулярных соединений (их большая молекулярная масса и цепное строение макромолекул) определяют их значимую роль в жизни современного общества. Данные соединения прочно внедрились во многие отрасли народного хозяйства – машиностроение, химическую и фармацевтическую, легкую и пищевую, лесную и деревообрабатывающую промышленность, промышленность стройматериалов, сельское хозяйство и др.

В последние годы в производстве изделий из древесины и в мебельной промышленности значительно расширился ассортимент применяемых полимерных материалов и возросла их доля в общем объеме потребляемых компонентов. Их используют в качестве конструкционных, облицовочных, настилочных, покровных, отделочных и клеевых материалов. В связи с этим специалистам деревообрабатывающих и мебельных производств необходимы знания основ химии и физики высокомолекулярных соединений в той же мере, как и владение общеинженерными и специальными дисциплинами.

Данное учебно-методическое пособие разработано в соответствии с учебным планом по специальности высшего образования 6-05-0722-01 «Технология деревообрабатывающих производств» профилизаций «Технология деревообработки», «Технология и дизайн мебели» и предназначено для углубления и закрепления студентами знаний, полученных при изучении теоретического курса «Органическая химия и высокомолекулярные соединения».

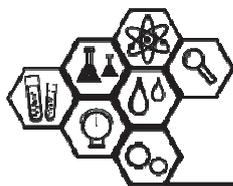
В предлагаемом издании изложены основы химии и физики высокомолекулярных соединений, изучение которых позволит студентам приобрести современные представления об особенностях строения и свойствах полимерных материалов, получить необходимые сведения о синтезе и химических превращениях высокомолекулярных

соединений и возможных направлениях их применения на предприятиях деревообрабатывающих и мебельных производств.

Приведена информация о химии древесины и ее компонентах, что позволит освоить строение, состав и свойства основных полимерных соединений древесины и важнейшие сферы их использования.

Показаны перспективные направления химической и физической модификации свойств полимеров для улучшения их характеристик, представлены способы их защиты от различных видов агрессивных воздействий для увеличения сроков хранения и эксплуатации полимерных изделий.

Изучение особенностей структуры высокомолекулярных соединений и специфики их поведения позволит использовать полученные знания для решения конкретных задач в технологии переработки древесины.



ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ И ОЛИГОМЕРОВ В ДЕРЕВООБРАБОТКЕ

Полимеры и олигомеры в деревообработке используются в качестве:

- 1) клеевых материалов (адгезивов);
- 2) отделочных (лакокрасочных) материалов;
- 3) облицовочных материалов (листовых или пленочных);
- 4) конструкционных материалов (жестких, выдерживающих большие нагрузки);
- 5) настилочных материалов (эластомеров);
- 6) покровных материалов.

Клеевые материалы (адгезивы) – это композиции на основе полимеров или олигомеров, которые способны соединять, склеивать различные материалы благодаря образованию между их поверхностями и клеевым слоем прочного сцепления, иначе адгезионной связи. В составе клеев используются полимерная или олигомерная основа (карбамидоформальдегидные, фенолформальдегидные, эпоксидные смолы, поливинилацетат, полиуретаны и др.), растворитель (спирты, ацетон, толуол, бутилацетат, уайт-спирит и др.) и добавки (отвердители, катализаторы, наполнители, загустители и др.). Клеевые материалы могут быть водорастворимые, водно-дисперсионные (латексные), органорастворимые (например, спирторастворимые), порошковые, клеи-расплавы, клеевые нити.

Отделочные (лакокрасочные) материалы – это жидкие, пастообразные (реже порошковые) составы на основе пленкообразующих полимеров или олигомеров, которые после нанесения на подложку (поверхность), испарения растворителя или отверждения

олигомера образуют лакокрасочное покрытие в виде тонкой пленки. В составе лакокрасочных материалов применяются полимерная или олигомерная основа – пленкообразователи (карбамидоформальдегидные, фенолформальдегидные, эпоксидные смолы, полиуретановые, полиорганосилоксановые композиции, фторсодержащие полимеры и др.), растворитель (бутилацетат, вода, уайт-спирит и др.) и добавки (отвердители, пигменты, пластификаторы, наполнители и др.). Отделочные (лакокрасочные) материалы подразделяются на лаки, краски, шпатлевки и грунтовки, пасты и пластизоли, эмали, пропиточные смолы.

Облицовочные материалы – это листовые, пленочные или рулонные материалы для декоративной отделки изделий. Они классифицируются:

– на декоративный бумажно-слоистый пластик (композитный материал, состоящий из слоев бумаги с наружным декоративным слоем, пропитанных термореактивными смолами и спрессованных под давлением и при температуре). Толщина готового отпрессованного пластика колеблется от 1 мм до нескольких миллиметров;

– бумажные смоляные пленки (декоративная бумага (с текстурой), пропитанная специальной полимерной смолой с дальнейшей сушкой, во время которой происходит частичное или полное отверждение последней). По внешнему виду напоминают шпон различных пород древесины;

– полимерные пленки (одно- или многослойные пленки из полиэтилена, полиамида, поливинилхлорида и др.);

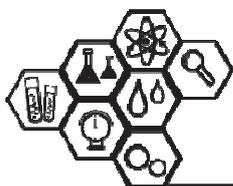
– искусственную кожу (синтетический материал с полимерным покрытием и текстильной основой).

Конструкционные материалы – это материалы, которые в условиях эксплуатации способны выдерживать большие нагрузки без изменения формы и размеров изделий. В качестве *конструкционных пластиков* применяют полиамиды, полипропилен, поливинилхлорид, поликарбонат, ударопрочный полистирол, АБС-пластики, жесткий полиуретан и др. Из них изготавливают небольшие мебельные детали (лотки, ящики, опоры мебели, крючки, мебельные ручки и другую фурнитуру), длиннопрофильные изделия (рейки, карнизы, декор, направляющие для стекол и ящиков и др.), цельные элементы мебели (каркасы мебели, спинки, подлокотники, боковины, сиденья стульев и табуретов, столы, кресла и др.).

Настилочные материалы (эластомеры) – это эластичные каучукоподобные полимеры или материалы на их основе, склонные к большим и обратимым деформациям во всем диапазоне температур эксплуатации. К ним относятся: поролон (эластичный пенополиуретан), пенорезина на основе каучуковых латексов, прорезиненные волокна из любых материалов (шерсти, хлопка, льна, синтетических волокон). Из поролона выпускают элементы и целые блоки мягкой мебели (подлокотники, спинки, подголовники, подушки и др.). Пенорезину и гуммированные волокна применяют для набивки матрасов, подушек, мягких игрушек и т. д.

Покровные материалы – это мебельные ткани для обивки и декоративной отделки мебели (в основном мягкой мебели). Мебельные ткани изготавливают из волокон на основе полиамидов (капрон, нейлон), полиэфинов (полиэстер), полиакрилонитрила (ПАН, акрил), ацетатов целлюлозы и др.

ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ О СТРОЕНИИ И СВОЙСТВАХ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ



Значение полимеров в жизни современного общества велико, и рост производства и потребления полимеров – одно из важнейших направлений развития народного хозяйства. Полимеры используются в различных отраслях промышленности, однако наибольшее их количество применяется в строительстве, машиностроении, производстве упаковочных материалов, электроники и электротехники, легкой промышленности и сельском хозяйстве.

Развитие промышленности полимерных материалов определяется следующими факторами:

1) доступность и дешевизна сырья, применяемого для синтеза полимеров (основными источниками являются продукты переработки нефти, природного газа, каменного угля, горючих сланцев, древесины и других видов твердых топлив);

2) синтез полимеров с использованием реакторов большой единичной мощности, автоматизация производственного процесса;

3) очень широкая гамма свойств, присущая этой группе материалов, среди которых:

– невысокая плотность и хорошие физико-механические характеристики;

– способность к большой по величине обратимой деформации (высокая эластичность или упругость);

– хорошие диэлектрические, тепло- и звукоизоляционные характеристики;

– гидрофобные свойства, однако следует учитывать, что многие полимеры растворяются в воде и используются в виде водных растворов;

– высокая устойчивость к атмосферным воздействиям (кислород, озон, ультрафиолетовое излучение, радиация);

– высокая газонепроницаемость;

– устойчивость к агрессивным средам и микроорганизмам;

4) невысокая энергоёмкость переработки полимеров, при этом имеется возможность достижения высокого коэффициента использования полимерного сырья. Кроме того, процессы переработки полимеров легко автоматизируются и часто осуществляются в непрерывном режиме;

5) широкое использование полимеров в качестве основы для композиционных материалов, которые незаменимы в таких высокотехнологичных сферах, как авиа- и ракетостроение, автомобилестроение и сфера производства электроники.

Однако у полимеров имеются и недостатки, основными из них являются: низкая тепло- и термостойкость, большое тепловое расширение, склонность к ползучести и релаксации напряжений; для многих полимерных материалов характерны горючесть и старение.

2.1. Основные понятия

Полимер (греч. poly – много, meres – часть) – это высокомолекулярное соединение (ВМС), молекулы которого состоят из большого количества однотипных, повторяющихся групп атомов или структурных единиц, являющихся остатками мономеров, которые соединяются между собой ковалентными химическими связями.

Такие повторяющиеся группы атомов называются *составными звеньями*, *элементарными звеньями*, *мономерными звеньями*. Запись полимера может осуществляться различными вариантами (рис. 2.1).

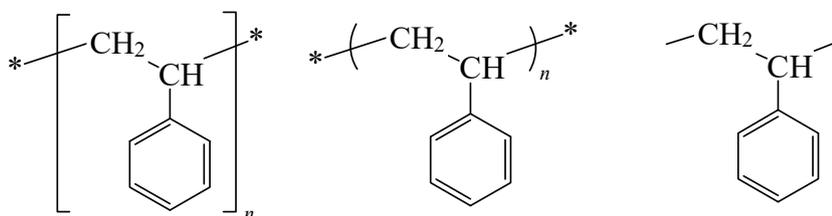


Рис. 2.1. Варианты обозначения полимеров на письме

Исходное низкомолекулярное вещество, из которого синтезируется полимер, называется **мономером** (греч. моно – один, мерес – часть).

На рис. 2.1 n – это *степень полимеризации*, обозначающая число элементарных звеньев в макромолекуле полимера.

Число повторяющихся звеньев в макромолекуле определяет *молекулярную массу* полимера, которая может составлять десятки, сотни тысяч и даже миллионы единиц. Независимо от способа получения полимер всегда состоит из набора различных по размеру макромолекул, поэтому молекулярная масса полимера является некоторой усредненной величиной.

Средняя молекулярная масса полимера определяется по следующей формуле:

$$\bar{M} = \bar{n} \cdot t, \quad (2.1)$$

где \bar{n} – средняя степень полимеризации; t – молекулярная масса элементарного звена.

К *высокомолекулярным соединениям* относятся вещества, молекулярная масса которых превышает 5000 (условно), а к *низкомолекулярным* – вещества с молекулярной массой меньше 500. Соединения с промежуточными значениями молекулярной массы называются **олигомерами**. Физические свойства олигомера изменяются при добавлении или удалении одного или нескольких составных звеньев его молекулы.

Основными отличиями полимеров от низкомолекулярных соединений являются:

- высокая молекулярная масса;
- отсутствие газообразного агрегатного состояния в силу значительной энергии межмолекулярного взаимодействия, которая существенно превышает энергию химической связи в главных цепях макромолекул полимера;
- полидисперсность;
- аномально высокое значение вязкости растворов полимеров; растворение ВМС с предварительным набуханием, т. е. односторонней диффузией молекул растворителя в полимерную массу;
- двойственность свойств ВМС: в химических реакциях во взаимодействие могут вступать как макромолекулы в целом, так и их отдельные элементарные звенья;

– зависимость свойств полимеров от геометрической формы их макромолекул: линейные полимеры в большинстве своем способны растворяться и имеют достаточно четкий интервал температуры плавления; сетчатые полимеры не растворяются (в лучшем случае способны лишь набухать) и не плавятся;

– возможность существования полимера одной химической природы как в кристаллическом (высокоупорядоченном), так и в аморфном (неупорядоченном) фазовом состоянии.

2.2. Номенклатура полимеров

Номенклатура, т. е. принципы и правила образования названий полимеров и сами названия, должна позволять воспроизводить химическое строение полимера исходя из его названия и сделать наиболее распространенные полимеры легко узнаваемыми. Для выполнения этих задач используют тривиальную, рациональную и систематическую номенклатуры.

Тривиальная номенклатура включает торговые названия полимеров и делает полимер узнаваемым для широкого круга специалистов и потребителей. В качестве примера можно привести политетрафторэтилен, который широко известен под названием тефлон или фторопласт; нейлон (от Нью-Йорк, Лондон), он же полиамид 6, капрон, перлон, силон; лавсан (от слов «лаборатория высокомолекулярных соединений академии наук», СССР), он же терилен, дакрон, теторон, полиэстер.

Рациональная номенклатура широко применяется в настоящее время по отношению к полимерам, получаемым методом цепной полимеризации. Перед названием мономера ставится приставка «поли-»; если название мономера включает несколько слов, то оно берется в скобки. Например, полимеры, получаемые из непредельных углеводородов – олефинов (этилена, пропилена, стирола и др.), называются полиолефинами (полиэтилен, полипропилен, полистирол и др.). В случае сополимеров вначале указывается тип сополимера, затем слово «сополимер» и названия всех мономеров.

Систематическая номенклатура рекомендована IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) и основана на описании строения составного повторяющегося звена полимерной цепи в соответствии с определенными правилами. В большинстве

случаев составное повторяющееся звено совпадает с мономерным звеном, но в отдельных случаях не совпадает, что приводит к изменению привычных названий полимеров. Например, полиэтилен, согласно этой номенклатуре, называется полиметиленом, а составным звеном является группа $-\text{CH}_2-$.

2.3. Классификация полимеров

Полимеры можно классифицировать различным образом:

1) *по происхождению* полимеры подразделяются:

– на природные, которые образуются в результате жизнедеятельности растений и животных и содержатся в древесине, шерсти, коже (например, целлюлоза, лигнин, натуральный каучук, белки, крахмал, хитозан и др.);

– искусственные, полученные путем химического модифицирования природных полимеров при их выделении, очистке, модификации, при этом структура основных цепей остается неизменной (например, производные целлюлозы – нитроцеллюлоза, метилцеллюлоза и др.);

– синтетические (самая многочисленная группа полимеров), которые синтезируют из мономеров, т. е. из низкомолекулярных веществ. Они не имеют аналогов в природе (например, полиэтилен, полистирол, полиметилметакрилат, синтетические каучуки и т. д.);

2) *в зависимости от состава основной цепи* полимеры бывают:

– органические карбоцепные (рис. 2.2, а), в основной цепи которых присутствуют только атомы углерода;

– органические гетероцепные (рис. 2.2, б), в основной цепи которых кроме атомов углерода имеются атомы кислорода, азота, серы, фосфора и других элементов;

– элементоорганические (рис. 2.2, в) – это высокомолекулярные соединения, в основной цепи которых отсутствуют атомы углерода, а боковые заместители представляют собой атомы водорода или органические радикалы ($-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_6\text{H}_5$ или другие комбинации атомов). Примером таких полимеров являются кремнийорганические полимеры (полиорганосилоксаны);

– неорганические (рис. 2.2, г), в составе молекул которых вообще отсутствуют атомы углерода. К ним относятся полисульфон, керамика, слюда;

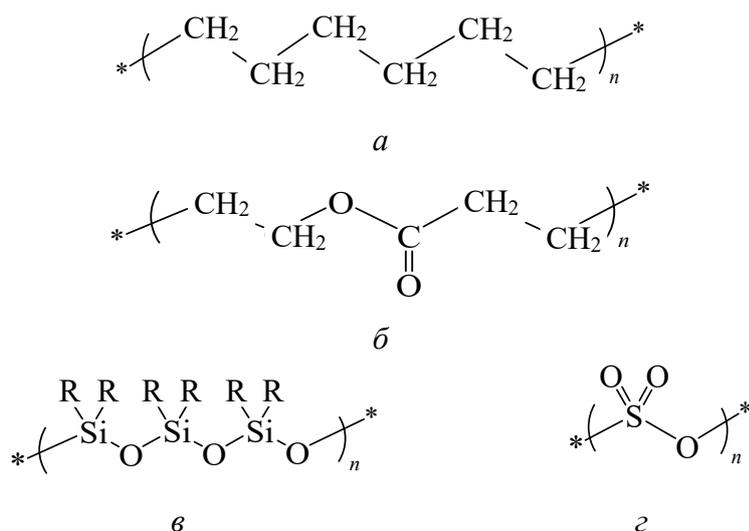


Рис. 2.2. Структура органического карбоцепного (*a*) и гетероцепного (*б*), элементоорганического (*в*) и неорганического (полисульфон) полимеров (*г*)

3) исходя из числа мономерных звеньев в цепи полимеры делятся:

– на гомополимеры, которые состоят из одинаковых звеньев (например, полистирол, полиэтилен);

– сополимеры, которые состоят из различных, отличающихся друг от друга звеньев (сополимер этилена и винилацетата, АБС-пластики). Различают следующие его типы:

а) статистические сополимеры (рис. 2.3, *a*) с нерегулярным расположением звеньев;

б) альтернатные (чередующиеся) сополимеры (рис. 2.3, *б*) со строгим чередованием звеньев;

в) блок-сополимеры (рис. 2.3, *в*), имеющие длинные непрерывные последовательности звеньев каждого типа, которые могут несколько раз чередоваться друг с другом в пределах одной макромолекулы;

г) привитые сополимеры (рис. 2.3, *г*), которые имеют основную цепь, состоящую из звеньев одного мономера, а боковую – из звеньев другого мономера.

Свойства сополимеров различных типов, полученных на базе одной и той же пары мономеров, существенно различаются, так как свойства полимерных материалов зависят не только от состава, но и от структуры их макромолекул;

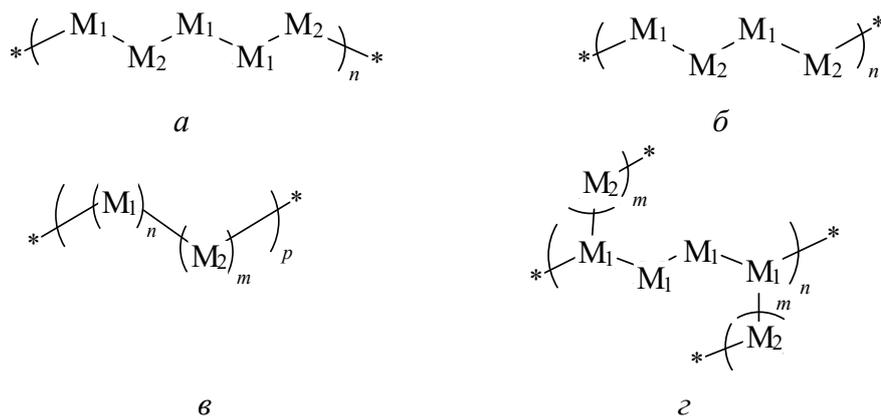


Рис. 2.3. Структура статистического (*a*), альтернатного (чередующегося) (*б*), блок-сополимера (*в*) и привитого сополимера (*г*)

4) по способу получения полимеры бывают:

- полимеризационные;
- поликонденсационные;
- получаемые путем химического модифицирования других полимеров;

5) исходя из технических характеристик полимеры подразделяются:

- на эластомеры (материалы с высокоэластической, большой по величине обратимой деформацией);
- пластмассы (материалы, обладающие пластической деформацией);
- волокна (нитеподобные материалы, длина которых в 100 раз превышает их диаметр);
- жидкие смолы (материалы, используемые в жидкой форме, в качестве адгезивов, герметиков, уплотнителей и др.);

б) в зависимости от поведения при нагревании и переработке полимеры делятся:

- на термопласты (термопластичные полимеры), которые в процессе переработки при нагревании размягчаются, но не претерпевают химических изменений, т. е. структура материала остается постоянной, а поэтому такие материалы могут перерабатываться в изделия многократно (например, полиэтилен, полистирол, полиметилметакрилат и др.). Таким образом, при нагревании термопластов происходят только физические процессы. Доля использования термопластов ежегодно возрастает;

– реактопласты (термореактивные полимеры), которые перерабатываются только один раз, так как одновременно с формированием изделия в материале осуществляются химические превращения (структурирование), приводящие к образованию из первоначально линейных макромолекул сшитой (пространственной) структуры, при этом материал становится неплавким и нерастворимым (например, эпоксидные, фенолформальдегидные, карбаминоформальдегидные смолы и др.);

7) по структуре макромолекулы различают полимеры:

– линейные, которые представляют собой совокупность мономеров, соединенных ковалентными связями в длинные цепи. К линейным полимерам относятся целлюлоза, натуральный каучук, некоторые белки и очень большое число синтетических высокомолекулярных соединений;

– разветвленные, представляющие собой цепи с боковыми ответвлениями. Число, длина, расположение этих ответвлений могут быть различными. Их делят:

а) на статистические, которые имеют боковые ответвления разной длины, расположенные случайным образом (рис. 2.4, а);

б) гребнеобразные, имеющие боковые ответвления определенной длины, которые расположены на одинаковом расстоянии друг от друга (рис. 2.4, б);

в) звездообразные, которые имеют общий центр (рис. 2.4, в).



Рис. 2.4. Строение статистических разветвленных (а), гребнеобразных (б) и звездообразных (в) полимеров

Примером разветвленного полимера является, в частности, полиэтилен высокого давления (ПЭВД);

– сшитые (сетчатые, с пространственной структурой), которые имеют длинные цепи, соединенные между собой поперечными химическими связями. Разделить такие полимеры на отдельные макромолекулы невозможно, поэтому пространственные полимеры не растворяются и не плавятся при нагревании. Чаще всего в

процессе сшивания возникают так называемые нерегулярные сетки со случайным расположением поперечных связей и различной ее длиной (рис. 2.5).

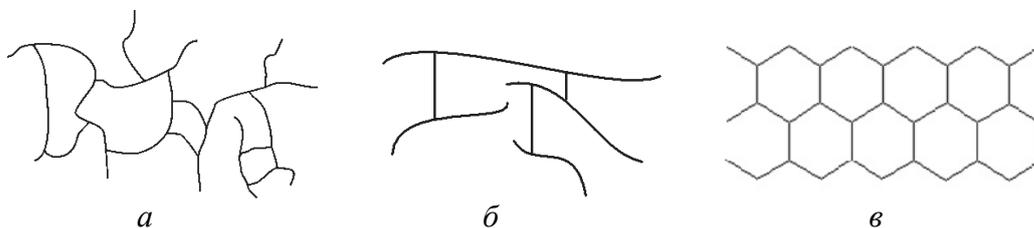


Рис. 2.5. Различные варианты строения сшитых (сетчатых) полимеров:
a, б – нерегулярный сетчатый полимер; *в* – паркетный полимер

Примерами сшитых полимеров являются вулканизированный каучук (резина) и отвержденные смолы.

2.4. Идентификация полимерных материалов по маркировке

Исключительно широкое применение получили пластмассы на основе синтетических полимеров. Для обеспечения утилизации одноразовых предметов в 1988 г. Обществом пластмассовой промышленности была разработана система маркировки для всех видов пластика и идентификационные коды. Стандартным международным знаком, обозначающим пригодность предмета потребления к вторичной переработке и/или содержание в нем вторичных материалов, является так называемый Mobius Loop (лента, или петля, Мёбиуса, рис. 2.6, *б*), представляющий знак в форме трех стрелок, образующих треугольник. Маркировка может быть представлена просто в форме треугольника (рис. 2.6, *а*). Внутри данных знаков и/или рядом с ними размещают данные о материале:

1. PET, PETE (ПЭТ, ПЭТФ) – полиэтилентерефталат. Обычно применяется для производства тары для минеральной воды, безалкогольных напитков и фруктовых соков, упаковки, блистеров, обивки (рис. 2.6, *а*).

2. PEHD, HDPE (ПЭНД) – полиэтилен высокой плотности, он же полиэтилен низкого давления. Предназначен для производства бутылок, фляг, полужесткой упаковки (например, бутылки для шампуней). Считается безопасным для пищевого использования (рис. 2.6, *б*).

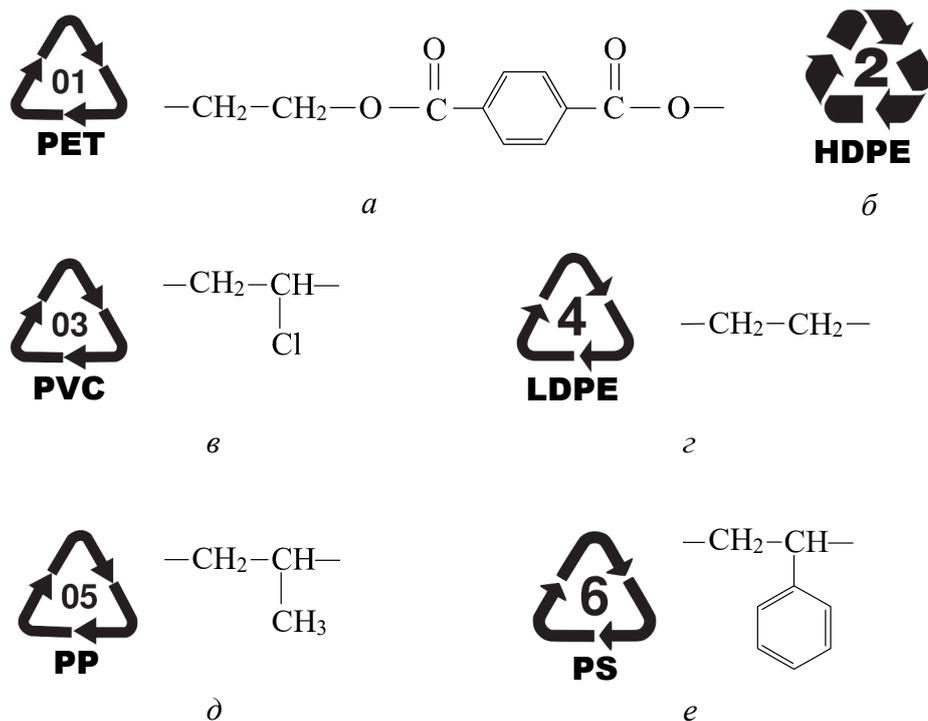


Рис. 2.6. Способы нанесения идентификационного кода полимера:
a – полиэтилентерефталат; *б* – полиэтилен низкого давления;
в – поливинилхлорид; *г* – полиэтилен высокого давления;
д – полипропилен; *е* – полистирол

3. PVC (ПВХ) – поливинилхлорид. Применяется для производства труб, трубок, садовой мебели, напольных покрытий, оконных профилей, жалюзи, тары для моющих средств и клеенки. Материал является потенциально опасным для пищевого использования, поскольку может содержать диоксины, бисфенол А, ртуть, кадмий (рис. 2.6, *в*).

4. LDPE, PEВД (ПЭВД) – полиэтилен низкой плотности, он же полиэтилен высокого давления. Служит для производства брезентов, мусорных мешков, пакетов, пленки и гибких емкостей. В Республике Беларусь выпускается только данный вид полиэтилена (рис. 2.6, *г*).

5. PP (ПП) – полипропилен. Применяется в автомобильной промышленности (оборудование, бамперы), при изготовлении игрушек, упаковок, для производства труб водоснабжения. Безопасен для пищевого использования (рис. 2.6, *д*).

6. PS (ПС) – полистирол. Применяется при изготовлении плит теплоизоляции зданий, пищевых упаковок, игрушек, посуды,

Если же в одной и той же молекуле отсутствует упорядоченность или встречаются оба варианта упорядоченности, то такие полимеры называются *нерегулярными*.

Пространственная изомерия – это варианты упорядоченного или неупорядоченного расположения заместителей в пространстве.

По характеру расположения заместителей в пространстве различают *стереорегулярные* (изо- и синдиотактические) и *стереонерегулярные* (атактические) полимеры. Если пространственное расположение заместителей в соседних звеньях совпадает, то такой стереорегулярный полимер называется *изотактическим* (рис. 2.8, а). В *синдиотактических полимерах* (рис. 2.8, б) совпадает расположение заместителей в звеньях через одно. Полимеры, у которых отсутствует упорядоченность в пространстве, называются *атактическими* (рис. 2.8, в).

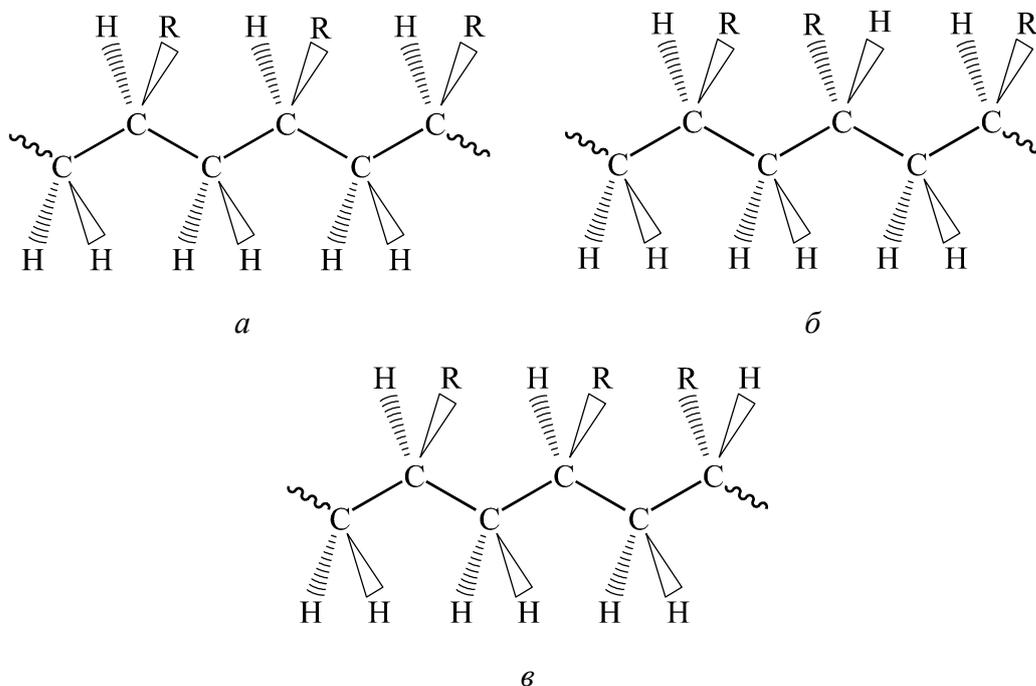


Рис. 2.8. Структура изотактических (а), синдиотактических (б) и атактических (в) полимеров

Регулярность полимеров очень сильно влияет на их свойства. Регулярные полимеры имеют более высокую температуру плавления, лучшие механические (прочностные) характеристики.

2.6. Молекулярная масса полимеров и молекулярно-массовое распределение

Большинство синтетических полимеров состоят из макромолекул разной длины, т. е. являются полидисперсными вследствие статистического характера элементарных реакций синтеза и возможной деструкции макромолекул. Полидисперсность – это неоднородность макромолекул полимера по молекулярной массе (ММ). Биополимеры обычно однородны по ММ, однако при их выделении некоторые связи разрушаются, и они становятся полидисперсными.

С увеличением ММ различие в свойствах макромолекул сглаживается и вообще исчезает. Расщепить смесь таких молекул на индивидуальные вещества с фиксированной ММ невозможно. ВМС можно разделить только на фракции (группы), которые будут содержать макромолекулы с близкими значениями молекулярной массы.

Вследствие полидисперсности полимеры характеризуются средней ММ, а не постоянной, характерной для низкомолекулярных веществ. Наиболее известными выражениями средней ММ являются среднечисловая и среднемассовая молекулярные массы. Существуют и другие типы усреднения. Так, при измерении вязкости определяют средневязкостную ММ, константы седиментации – среднеседиментационную ММ, коэффициента диффузии – среднедиффузионную ММ и др.

Если усреднение проводят по числу молекул, то получают среднечисловую ММ (\overline{M}_n), если же усреднение выполняют по массовой доле, то получают среднемассовую ММ (\overline{M}_w). Допустим полимерное вещество состоит из нескольких фракций с различным значением ММ компонентов. В первой фракции имеется N_1 молекул с молекулярной массой M_1 . Массовая доля таких молекул составляет w_1 . Во второй фракции имеется N_2 молекул с молекулярной массой соответственно M_2 , при этом их доля составляет w_2 и т. д. (N_n молекул имеют массу M_n , и их доля составляет w_n). Долю каждой фракции можно вычислить как произведение количества молекул на их ММ, т. е.

$$w_n = N_n \cdot M_n. \quad (2.2)$$

Проводя усреднение по числу макромолекул, получают значение среднечисловой молекулярной массы:

$$\overline{M}_n = \frac{N_1 \cdot M_1 + N_2 \cdot M_2 + \dots + N_n \cdot M_n}{N_1 + N_2 + \dots + N_n} = \frac{\sum_{i=1}^n N_i \cdot M_i}{\sum_{i=1}^n N_i} = \frac{\sum_{i=1}^n w_i}{\sum_{i=1}^n N_i}. \quad (2.3)$$

Проводя усреднение по массовой доле, получают значение среднемассовой молекулярной массы:

$$\overline{M}_w = \frac{M_1 \cdot w_1 + M_2 \cdot w_2 + \dots + M_n \cdot w_n}{w_1 + w_2 + \dots + w_n} = \frac{\sum_{i=1}^n N_i \cdot M_i^2}{\sum_{i=1}^n w_i} = \frac{\sum_{i=1}^n M_i \cdot w_i}{\sum_{i=1}^n w_i}. \quad (2.4)$$

Среднемассовая молекулярная масса больше среднечисловой, т. е. $\overline{M}_w / \overline{M}_n > 1$, потому что на величину среднечисловой молекулярной массы существенно влияют низкомолекулярные фракции (в которых много небольших молекул). Отношение $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ называется *коэффициентом полидисперсности*. Чем ближе коэффициент полидисперсности к 1, тем однороднее полимерный материал по молекулярной массе.

Для характеристики полидисперсности полимеров используют кривые *молекулярно-массового распределения* (ММР). Различают интегральную и дифференциальную кривые ММР.

Интегральная кривая ММР (рис. 2.9) – это зависимость между интегральной массовой долей (w) и молекулярной массой (ММ) полимера. Интегральная массовая доля – это массовая доля данной фракции плюс доля всех фракций с меньшим значением молекулярных масс.

Дифференциальная кривая ММР (рис. 2.10) получается путем графического дифференцирования интегральной кривой и представляет собой зависимость ММ от массовой доли фракции. Кривая 1 на рис. 2.10 характеризует так называемое узкое ММР, т. е. полимер относительно однороден по молекулярной массе и в полимере преобладает фракция определенной молекулярной массы, а доли фракций с меньшими или большими значениями молекулярных масс значительно меньше.

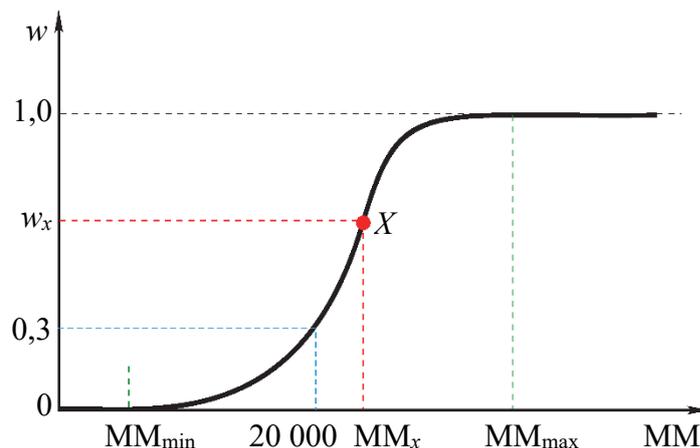


Рис. 2.9. Интегральная кривая ММР полимеров:
 ММ – молекулярная масса; w – интегральная массовая доля

Кривая 2 на рис. 2.10 характеризует так называемое широкое ММР, т. е. полимер состоит из большого числа фракций с различными значениями молекулярных масс, а преобладающая фракция незначительно выделяется по своему содержанию по сравнению с другими фракциями. Следовательно, такой полимер является неоднородным по молекулярной массе.

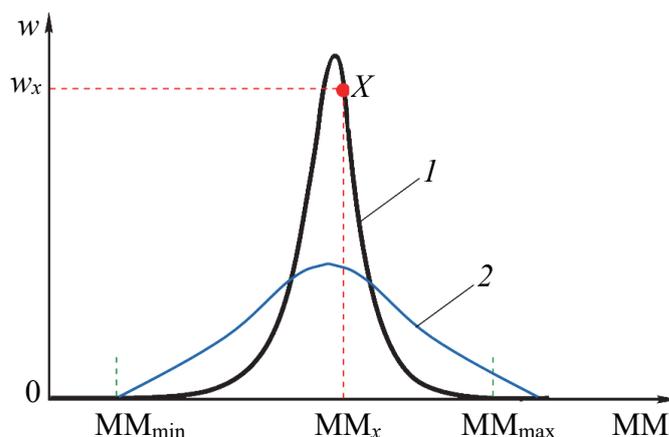


Рис. 2.10. Дифференциальные кривые ММР полимеров:
 1 – узкое ММР; 2 – широкое ММР; ММ – молекулярная масса;
 w – доля фракции полимера с молекулярной массой M

Кривые распределения могут иметь один (униmodalные), два (бимodalные) или несколько максимумов (полиmodalные). Для переработки полимеров лучшим является первый вариант, при котором коэффициент полидисперсности будет ближе к 1, поскольку

температурный диапазон их переработки будет более узким. Однородности полимера по молекулярной массе, т. е. узкого ММР, можно добиться различными приемами, в частности изменением температуры или введением специальных добавок, которые носят название регуляторов роста цепи. Повышенное содержание в полимере высокомолекулярных фракций сообщает ему более высокие прочностные свойства, повышенную твердость и температуростойкость. Полимеры с большим содержанием низкомолекулярных фракций имеют пониженные значения указанных параметров и в целом характеризуются более низкими механическими свойствами.

2.7. Межмолекулярное взаимодействие в полимерах

Между атомами в молекулах низкомолекулярных веществ, в звеньях полимеров и между звеньями в цепях существуют химические (ковалентные) связи, относимые к сильному взаимодействию. Между молекулами низкомолекулярных веществ, между макромолекулами полимеров и между участками одной и той же цепи существует нехимическое взаимодействие, которое не приводит к образованию новых химических связей и относится к слабому взаимодействию. Если это взаимодействие между молекулами, то оно называется *межмолекулярным*, а если между участками одной и той же молекулы – *внутримолекулярным*. Нехимическое взаимодействие зависит от химического строения молекул, расстояния между молекулами и от их взаимного расположения и подразделяется на *межмолекулярные силы* и *водородные связи*. Межмолекулярное взаимодействие определяет агрегатное и фазовое состояния и физические свойства полимеров.

Межмолекулярные силы между нейтральными молекулами обусловлены электростатическими силами притяжения, называемыми *силами Ван-дер-Ваальса*, и силами отталкивания. Силы Ван-дер-Ваальса проявляют себя на 0,3–0,5 нм и быстро ослабевают при удалении молекул друг от друга. При значительном сближении молекул возрастает роль сил отталкивания, которые начинают уравновешивать силы притяжения.

В зависимости от происхождения сил межмолекулярного взаимодействия различают три основных вида:

- 1) ориентационное, или диполь-дипольное, взаимодействие;
- 2) поляризационное, или индукционное, взаимодействие;
- 3) дисперсионное взаимодействие.

Ориентационное (диполь-дипольное) взаимодействие наблюдается между всеми полярными молекулами и зависит от расстояния между диполями и от их взаимной ориентации. Повышение температуры, усиливая тепловое движение молекул, нарушает их ориентацию и ослабляет энергию взаимодействия между ними. Такое взаимодействие характерно для полярных полимеров.

Поляризационное (индукционное) взаимодействие возникает между постоянным диполем полярной молекулы и наведенным (индуцированным) диполем другой молекулы. Индукционное взаимодействие, подобно ориентационному, имеет электростатическую природу, но зависит не от температуры, а от способности молекул к поляризуемости. Такое взаимодействие характерно для сополимеров, смесевых материалов.

Дисперсионное взаимодействие – взаимодействие мгновенных диполей, которые возникают вследствие вращения электронов относительно ядер в атомах. Такое взаимодействие характерно абсолютно для всех полимеров.

У слабополярных молекул основной вклад в сумме принадлежит энергии дисперсионного взаимодействия, а у сильнополярных молекул основной вклад вносит энергия диполь-дипольного взаимодействия.

Особый вид межмолекулярного взаимодействия составляет **водородная связь**. Если в молекуле полимера имеются атомы с неподеленной парой электронов, то между ними (O, N, Cl и др.) и атомом водорода возникает донорно-акцепторное взаимодействие, представленное водородными связями, которые по своей природе являются полухимическими. Такие связи возникают в тех случаях, когда водородный атом в молекуле наиболее полно отдает свой электрон другому атому, с которым он связан, приобретая повышенный положительный заряд. Это обычно наблюдается в тех случаях, когда атом водорода связан с электроотрицательными элементами. В таком состоянии водород может образовывать дополнительную связь с электроотрицательным атомом соседней молекулы.

Для образования водородной связи электроотрицательные атомы должны сблизиться на расстояние 0,25–0,30 нм. Чем мень-

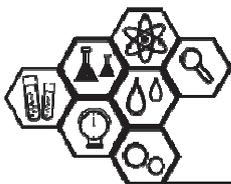
ше расстояние, тем прочнее водородная связь. По энергии водородные связи условно подразделяют на слабые (менее 15 кДж/моль), средние (15–30 кДж/моль) и сильные (до 60–80 кДж/моль). В органических соединениях Н-связи обычно слабые и средние.

Таким образом, межмолекулярные силы во много раз меньше валентных (химических). Однако при возрастании молекулярной массы вещества суммарный эффект межмолекулярных сил может стать весьма ощутимым, так как каждый атом является их источником. Следовательно, у высокомолекулярных соединений, имеющих большие макромолекулы и огромное число атомов, суммарный эффект межмолекулярных сил может даже превосходить величину валентных сил. Это является одной из важнейших особенностей полимерных веществ, что качественно отличает их от низкомолекулярных веществ.

Величина сил межмолекулярного взаимодействия оценивается энергией когезии. *Когезия* – сцепление частиц вещества (ионов, атомов, молекул), составляющих одну фазу, обусловленное межмолекулярным взаимодействием. Количественной характеристикой когезии служит *плотность энергии когезии* (ПЭК). ПЭК эквивалентна работе, затрачиваемой для удаления находящихся в единице объема молекул на бесконечно большое расстояние друг от друга.

У полимеров из-за большой длины цепей суммарный эффект всех сил межмолекулярного взаимодействия очень высокий, и энергия когезии больше энергии прочности отдельных ковалентных связей в макромолекуле. При нагревании легче разорвать макромолекулы, чем оторвать их друг от друга, поэтому полимеры не существуют в газообразном состоянии.

Межмолекулярное взаимодействие в полимерах определяет их механические свойства, способность к кристаллизации, растворимость и другие важные характеристики.



СИНТЕЗ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Высокомолекулярные соединения выделяют из природных материалов, получают их в результате химических реакций низкомолекулярных веществ (мономеров) синтетическим путем, за счет химических превращений самих полимеров.

Полимеры, синтезируемые из мономеров, получают по реакциям полимеризации и поликонденсации.

3.1. Полимеризация

Полимеризация – это процесс получения ВМС, при котором макромолекулы образуются путем последовательного присоединения молекул одного или нескольких (разных) мономеров к растущему активному центру. Данный процесс протекает по цепному механизму.

Если в полимеризации участвуют одинаковые мономеры, то этот процесс называется *гомополимеризацией* (часто просто *полимеризацией*). Если принимают участие разные мономеры (два и более), то процесс называется *сополимеризацией*.

В зависимости от природы активного центра различают *радикальную полимеризацию* (активным центром является свободный радикал – частица с неспаренным электроном) и *ионную полимеризацию* (активным центром выступает ион – частица с зарядом). Ионная полимеризация соответственно может быть *катионной* (активный центр – катион) и *анионной* (активный центр – анион).

Реакции полимеризации относятся к группе цепных (непрерывающихся, самоподдерживающихся) и включают три эле-

ментарные стадии реакции, отличающиеся энергией активации и скоростью:

- образование активного центра, или инициирование;
- рост цепи;
- обрыв цепи.

Наиболее энергоемкой и самой медленной является первая стадия. Энергия активации стадии инициирования (образования активного центра) составляет 125–170 кДж/моль. Энергия активации стадии роста цепи находится в диапазоне 12–40 кДж/моль. Энергия активации стадии обрыва цепи равна 0–16,8 кДж/моль.

Мономеры, вступающие в реакцию полимеризации, делятся на две группы:

1) соединения, содержащие кратные связи (двойные и тройные) (рис. 3.1, *а*). Большинство промышленных мономеров относится к этой группе. В процессе полимеризации разрывается одна из связей;

2) циклические соединения (рис. 3.1, *б*). В процессе полимеризации раскрывается цикл.

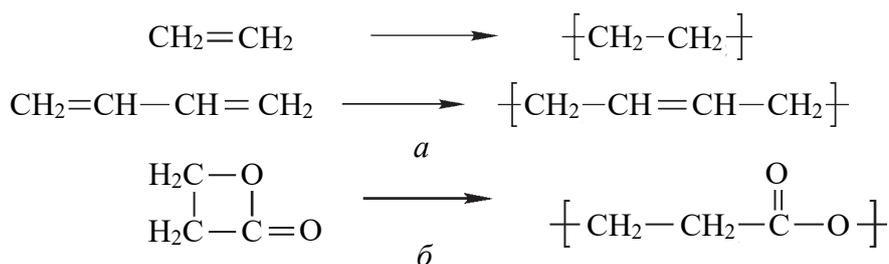


Рис. 3.1. Примеры мономеров, вступающих в реакцию полимеризации: *а* – соединения, содержащие кратные связи; *б* – циклические соединения

Большинство мономеров способно и к радикальной, и к ионной полимеризации.

3.1.1. Радикальная полимеризация

Радикальная полимеризация является одним из наиболее распространенных методов синтеза полимеров.

Радикальная полимеризация – это такой процесс получения ВМС, в котором рост цепи осуществляется путем последовательного присоединения молекул мономера к растущему активному центру, в качестве которого выступает свободный радикал.

Процесс получения ВМС радикальной полимеризацией начинается с *инициирования*, или образования активного центра – свободного радикала. Свободный радикал возникает в результате гомолитического разрыва химической связи и представляет собой атом или группу атомов, содержащих неспаренный электрон. Вследствие наличия неспаренных электронов радикалы характеризуются электрофильными свойствами, способны атаковать электронные пары π - или σ -связи мономеров, превращая их в свободные радикалы. Образование активного центра во всех случаях происходит с затратой энергии и характеризуется намного меньшей скоростью, чем рост цепи.

Инициирование радикальной полимеризации может осуществляться следующими путями:

– *термическое инициирование*. Происходит под действием высоких температур (приблизительно 150°C). При данном инициировании возможно образование в молекуле не одного, а двух активных центров (*бирадикалов*). Впоследствии образовавшийся бирадикал превращается в монарадикал, к которому и идет дальнейшее присоединение мономеров. Этот способ инициирования используется довольно редко, так как вызывает протекание побочных процессов (разветвление, деструкция, сшивание цепей и др.);

– *фотохимическое инициирование* (под действием света, УФ-излучения с длиной волны $\lambda < 400$ нм). На промежуточной стадии процесса образуется возбужденная молекула мономера, которая в дальнейшем превращается в бирадикал. Бирадикал, в свою очередь, впоследствии превращается в монарадикал. Если мономер не может поглощать излучения из указанного диапазона, то для образования радикала в мономер дополнительно вводят *фотосенсибилизатор* – это соединение, передающее энергию молекуле, непосредственно не поглощающей излучение;

– *радиационное инициирование* (под действием излучений высоких энергий, т. е. рентгеновского излучения, фотонов, γ -лучей, потока ускоренных электронов и т. д.). При таком способе возможно образование различных типов активных центров (радикалов, катионов и анионов) из молекул мономеров и любых примесей, содержащихся в реакционной среде. При умеренных температурах в умеренно полярных средах осуществляется радикальная полимеризация. Чаще всего для инициирования используются изотопные источники γ -лучей, например Co^{60} . Под действием

γ -лучей молекула мономера сперва переходит в возбужденное состояние, а затем уже превращается в радикал.

Перечисленные способы иницирования можно представить в виде реакции, показанной на рис. 3.2;

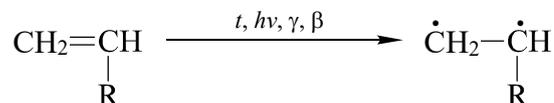


Рис. 3.2. Схема иницирования мономера

– *химическое иницирование*. Осуществляется введением в полимеризационную систему в небольшом количестве (до 1%) специальных добавок (*инициаторов*), которые легко распадаются с образованием свободных радикалов при действии тепла, света и др. Данный способ чаще всего применяется в промышленности. В качестве инициаторов используют различные классы соединений, но наиболее распространенными являются пероксиды, гидропероксиды, персульфаты, пербораты, азо- и диазосоединения (рис. 3.3);

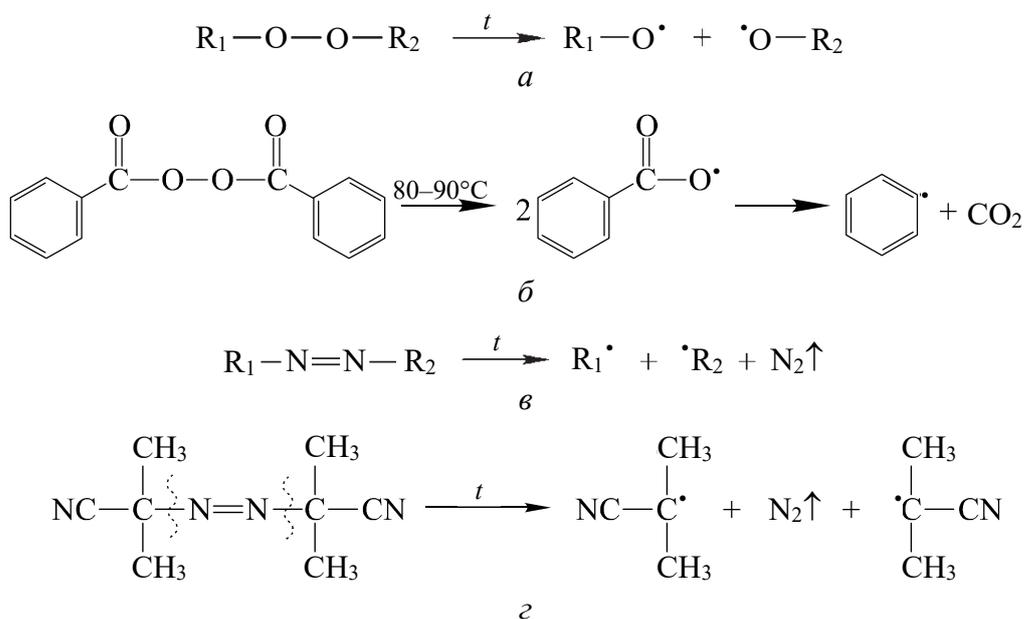


Рис. 3.3. Схемы разложения пероксида (*a*) и азосоединения (*в*) в общем случае и пероксида бензоила (*б*) и 2,2'-азо-бис-изобутиронитрила (*z*) при химическом иницировании реакции радикальной полимеризации

– окислительно-восстановительные системы (рис. 3.4), которые включают инициатор и промотор (ускоритель распада инициатора). Чаще всего в качестве таких систем применяют пероксиды или гидропероксиды с закисными солями металлов с переменной валентностью (реактив Фентона). Температура инициирования при этом снижается до 50°C, а иногда и до комнатной температуры.



Рис. 3.4. Схема образования активного центра с помощью окислительно-восстановительных систем

Стадия инициирования заканчивается присоединением к образовавшемуся свободному радикалу одной молекулы мономера (рис. 3.5).

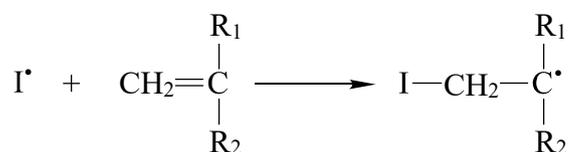


Рис. 3.5. Схема химического инициирования мономера

Рост цепи при полимеризации заключается в последовательном (поочередном) присоединении молекул мономера к активному центру растущей макромолекулы – свободному радикалу (рис. 3.6).

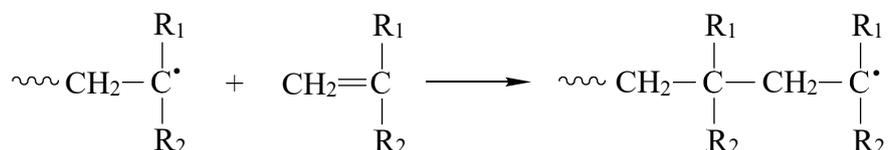


Рис. 3.6. Схема реакции роста цепи при радикальной полимеризации

В результате реакции роста цепи происходит гомолитический разрыв π -связи в молекуле мономера и образуется новая σ -связь с неспаренным электроном свободного радикала. При этом неспаренный электрон локализуется на концевом атоме углерода присоединившегося мономера, поэтому такая растущая цепь сама становится радикалом и реакционная способность ее не изменяется.

Реакция роста цепи протекает со скоростью, намного превышающей скорость инициирования, что способствует быстрому увеличению молекулярной массы макрорадикала. Она зависит от

реакционной способности мономера, активности растущего макрорадикала и состояния реакционной среды (по мере повышения вязкости снижается).

На стадии роста цепи одновременно с основным процессом формирования полимерной молекулы и регенерации активного центра протекает побочный процесс, который называют реакцией передачи цепи. *Передача цепи* – это взаимодействие растущего активного центра (радикала) с неактивной молекулой, присутствующей в системе (растворитель, полимер, мономер, примесь, специальная добавка, называемая регулятором роста цепи), в результате которого происходит стабилизация этого растущего радикала, который превращается в неактивную молекулу, и превращение в активный центр (радикал) неактивной ранее молекулы, т. е. в данном случае имеет место обрыв материальной цепи, но не обрывается цепь кинетическая. Возможно протекание следующих реакций передачи цепи:

1) *реакция передачи цепи на растворитель*. Осуществляется в том случае, если растворитель содержит подвижные атомы или группировки, тогда возможен обрыв этих атомов по реакции обрыва цепи (рис. 3.7). Передача цепи на растворитель приводит к образованию продукта с невысокой молекулярной массой. Получаются так называемые теломеры, а сама реакция носит название реакции теломеризации;

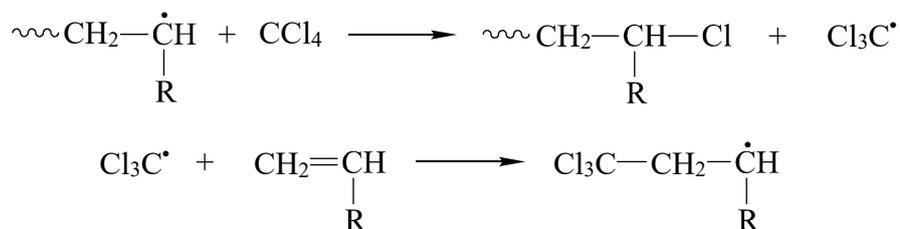


Рис. 3.7. Схема процесса передачи цепи на растворитель

2) *реакция передачи цепи на полимер* (рис. 3.8) приводит к образованию разветвленных полимерных молекул с более высокой молекулярной массой и широким молекулярно-массовым распределением, так как растущий радикал отрывает подвижный атом в полимерной молекуле, при этом получается радикал, в котором неспаренный электрон находится не на его конце, а где-то вдоль цепи. Реакция с участием этого радикала приводит к образованию бокового ответвления.

Передача цепи на полимер ухудшает физико-механические характеристики материала, так как в этом случае уменьшается межмолекулярное взаимодействие в веществе, но иногда реакция передачи цепи на полимер используется в целевом назначении. Так, например, реакция передачи цепи на полибутадиен применяется для модифицирования полистирола, что обеспечивает повышение стойкости полистирола к ударным нагрузкам. Такой процесс осуществляется в присутствии бутадиенового или бутадиен-стирольного каучука, растворенного в мономере (7–12% от массы мономера) (рис. 3.8).

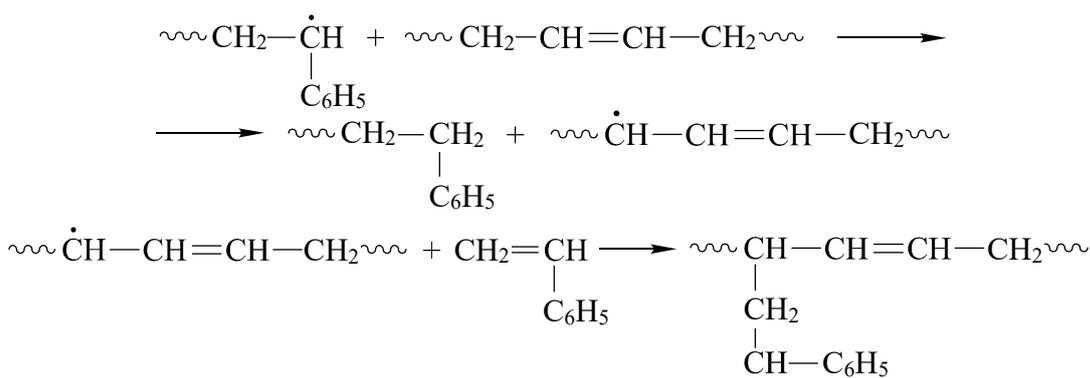


Рис. 3.8. Схема процесса передачи цепи на полимер

Передача цепи на полимер более вероятна при достаточно больших глубинах превращения мономера и повышенных температурах, так как энергия активации ее достаточно велика;

3) *реакция передачи цепи на мономер* (рис. 3.9). Приводит к получению молекул, которые не содержат осколка инициатора, к снижению молекулярной массы полимеров и выравниванию их молекулярно-массового распределения. При этом активный макрорадикал вместо того, чтобы присоединиться по двойной связи молекулы мономера, может оторвать один из атомов с неспаренным электроном, насыщая свою свободную валентность и превращая молекулу мономера в мономерный радикал (активный центр). Последний может реагировать с другой молекулой мономера, начиная рост новой макромолекулы;

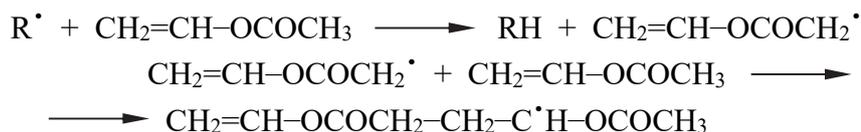


Рис. 3.9. Схема процесса передачи цепи на мономер

4) реакция передачи цепи на специальную добавку – регулятор роста цепи, что обеспечивает возможность управления молекулярной массой полученных полимеров. Такие реакции используются, в частности, при синтезе полимеров с узким молекулярно-массовым распределением. В качестве регуляторов роста цепи часто выступают серосодержащие соединения – меркаптаны (рис. 3.10).

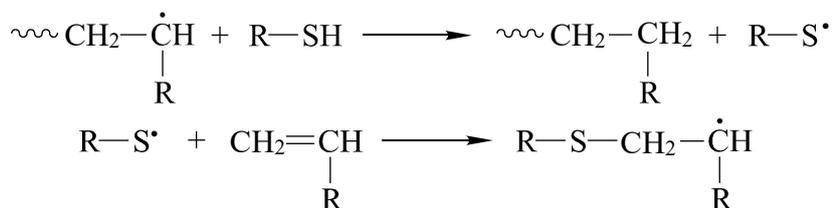


Рис. 3.10. Схема процесса передачи цепи на регулятор роста цепи

Еще одним типом специальных добавок являются так называемые ингибиторы процесса полимеризации. *Ингибитор* – это низкомолекулярное соединение, взаимодействующее со свободными радикалами с образованием малоактивных радикалов, т. е. продуктов, не способных к продолжению роста цепи (рис. 3.11).

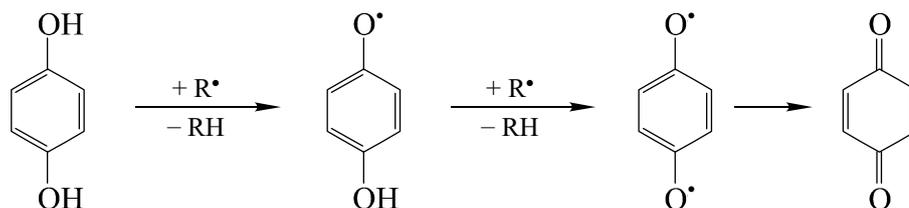


Рис. 3.11. Схема процесса передачи цепи на ингибитор

В результате ингибиторы меняют длительность индукционного периода, замедляя его. Использование ингибитора позволяет предотвратить преждевременную полимеризацию мономера в неконтролируемых условиях, например при его транспортировке и хранении. Поскольку ингибиторы часто вводятся в мономеры, то перед осуществлением процесса полимеризации мономер зачастую необходимо тщательно очистить от примесей и добавленного ингибитора. Чаще всего в качестве ингибитора применяются гидрохинон, бензохинон и другие вещества.

Обрыв цепи приводит к стабилизации растущих полимерных молекул и связан с исчезновением неспаренного электрона. Обрыв цепи при радикальной полимеризации протекает в основном по двум механизмам:

– реакция рекомбинации (рис. 3.12, *a*), при которой соударение двух радикалов вызывает объединение неспаренных электронов и образование связи между ними;

– реакция диспропорционирования (рис. 3.12, *б*), которая происходит в результате взаимодействия двух макрорадикалов с отщеплением атома водорода или галоида от концевго звена одного радикала и перехода его к другому радикалу. При этом образуются две макромолекулы, одна из которых содержит в концевой группировке двойную связь.

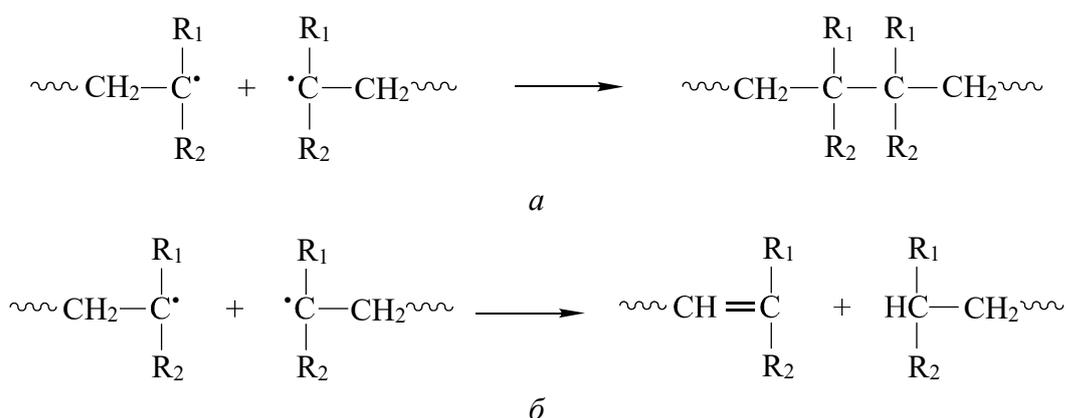


Рис. 3.12. Обрыв цепи при радикальной полимеризации по механизмам рекомбинации (*a*) и диспропорционирования (*б*)

Обе реакции обрыва цепи протекают параллельно, но одна из них все же является основной и зависит от природы исходного мономера. Обрыв цепи может происходить при любой длине растущей макромолекулы, поэтому в процессе полимеризации образуются макромолекулы различной длины. Этим и объясняется полидисперсность синтетических полимеров.

3.1.1.1. Влияние строения мономера на активность его и радикала в процессе полимеризации

Активность мономера в реакциях радикальной полимеризации определяется его химической природой, строением, характером и числом заместителей. Можно выделить следующие эффекты, влияющие на способность мономера к полимеризации:

- 1) стерический (пространственный) эффект;
- 2) эффект сопряжения;
- 3) поляризация двойной связи.

Стерический фактор. Если в молекуле мономера при двойной связи присутствует один заместитель, то реакция полимеризации протекает всегда. Однако чем объемнее этот заместитель, тем активность мономера меньше (рис. 3.13). Если в молекуле мономера при одном и том же атоме углерода находятся два заместителя, то реакция полимеризации возможна тогда, когда размер этих заместителей невелик ($-F$, $-Cl$, $-Br$, $-CH_3$). Если в молекуле мономера имеется два заместителя с большими радиусами (например, фенилы), то они могут экранировать двойную связь. Вещества, содержащие такие заместители у одного атома углерода, могут не вступать в реакцию полимеризации.

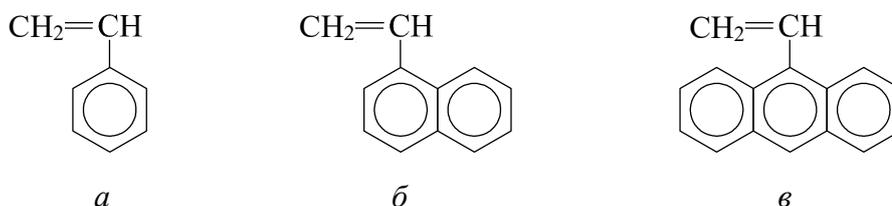


Рис. 3.13. Строение молекул винилбензола (а), винилнафталина (б) и винилантрацена (в) в реакциях радикальной полимеризации

Эффект сопряжения π -электронов двойной связи предполагает наличие в молекуле мономера системы сопряженных связей. Если такая система есть, то мономер относительно легко вступает в реакцию полимеризации (рис. 3.14, б, в, г). Однако активный мономер дает малоактивный радикал (вследствие сопряжения), и скорость полимеризации будет ниже. Так, стирол является активным мономером, а образованные из него в результате инициирования свободные радикалы, поляризованные вследствие сопряжения, проявляют малую активность в реакциях полимеризации. Молекула этилена неохотно вступает в реакции полимеризации (рис. 3.14, а).

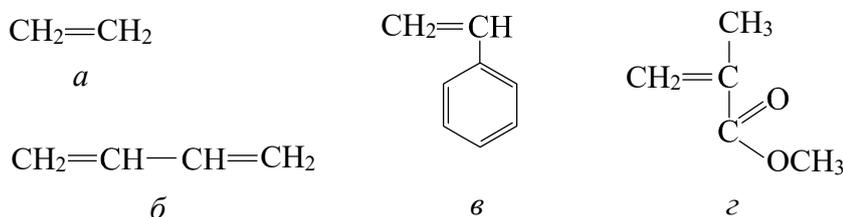


Рис. 3.14. Строение молекул этилена (а), бутадиена (б), стирола (в) и метилметакрилата (г)

Если же инициировать процесс полимеризации, то образованный из этилена радикал за счет перераспределения электронов и деформирования связи станет активным в реакциях полимеризации. Мономеры, содержащие две двойные связи (например, бутадиен), могут давать как линейные, так и разветвленные полимеры.

Поляризация двойной связи. Если молекула мономера неполярна, то она с трудом вступает в реакцию полимеризации либо не полимеризуется вообще. На рис. 3.15 представлены мономеры с неполярными молекулами (они симметричны), такие мономеры с трудом вступают в реакцию полимеризации. Поляризация может вызываться присутствием в молекуле мономера различных типов заместителей. Активность мономера тем выше, чем больше полярность молекулы, в результате двойные связи оказываются поляризованными, они деформируются, легко разрушаются (на рис. 3.16 полярность увеличивается слева направо).

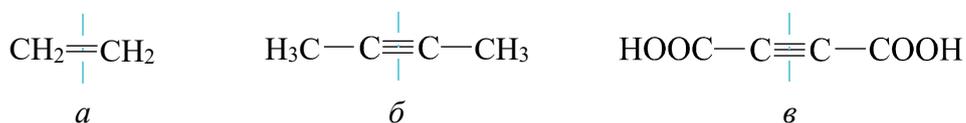


Рис. 3.15. Строение молекул этилена (а), бутин-2 (б) и бутиндиовой (ацетилендикарбоновой) кислоты (в)

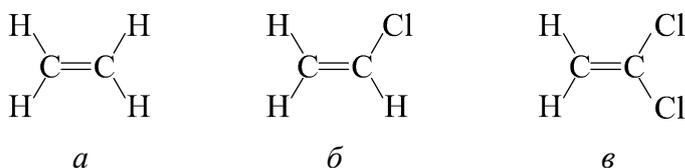


Рис. 3.16. Строение молекул этилена (а), хлорэтилена (б) и дихлорэтилена (в)

Поляризация двойной связи кроме обеспечения большей активности мономера в реакции полимеризации также способствует образованию полимера с регулярной структурой (присоединение по типу «голова к хвосту»).

3.1.1.2. Факторы, влияющие на скорость процесса полимеризации и величину молекулярной массы полимера

На процесс радикальной полимеризации и свойства получаемого полимера оказывают влияние различные факторы, такие как температура, концентрация инициатора и мономера, а также давление.

Влияние температуры. Повышение температуры приводит к ускорению всех химических реакций. Поэтому одновременно будут увеличиваться скорости различных элементарных стадий и общая скорость полимеризации (скорость реакции роста цепи). Но повышение температуры вызывает падение ММ получаемого полимера (рис. 3.17). Это происходит, поскольку стадия образования активного центра (стадия инициирования) самая энергоемкая из всех стадий (требуется самая большая энергия для ее начала). На ней сильнее всего сказывается повышение температуры, так как в системе появляется больше активных центров. А чем выше концентрация активных центров, тем они будут чаще сталкиваться друг с другом, т. е. увеличивается вероятность обрыва цепи, в связи с чем и снижается ММ. Процесс полимеризации следует проводить при как можно более низкой температуре. В этом случае увеличивается регулярность цепи и молекулярная масса; уменьшается или вообще отсутствует разветвленность цепи; сужается молекулярно-массовое распределение.



Рис. 3.17. Влияние температуры (t , °С) и концентрации инициатора ($C_{иниц}$) на скорость процесса (v) радикальной полимеризации и молекулярную массу (ММ) образующегося полимера

Влияние концентрации инициатора. Также, как и в случае с температурой, с повышением концентрации инициатора увеличивается скорость полимеризации, но снижается ММ (рис. 3.17).

Влияние концентрации мономера. Увеличение концентрации мономера положительно сказывается как на скорости реакции, так и на молекулярной массе (рис. 3.18).

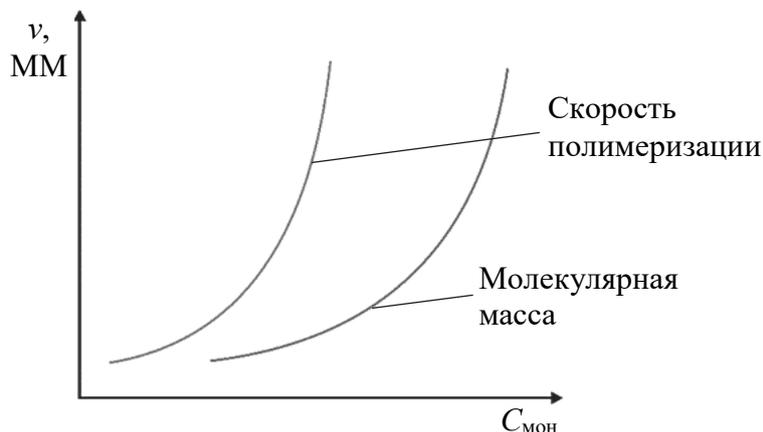


Рис. 3.18. Влияние концентрации мономера ($C_{\text{мон}}$) на скорость процесса (v) радикальной полимеризации и молекулярную массу (ММ) образующегося полимера

Влияние давления. Если в качестве мономера используется жидкое вещество, то изменение давления не оказывает существенного влияния на скорость процесса полимеризации и молекулярную массу образующегося полимера (как правило, эти показатели увеличиваются). В этом случае процессы полимеризации проводятся в условиях нормального давления. Если же в качестве мономера выступает газообразное вещество, то давление является существенным фактором, оказывающим влияние на процесс полимеризации. В данном случае процессы осуществляются при повышенных давлениях, а в некоторых случаях – даже при очень высоких значениях давления. Например, ПЭВД получают при давлении 300 МПа.

3.1.1.3. Кинетика реакции радикальной полимеризации

Кинетическая кривая процесса полимеризации имеет так называемую S-образную форму (рис. 3.19).

В первом периоде процесс не протекает, т. е. мономер не превращается в полимер. В случае радикальной полимеризации свободные радикалы, образующиеся на стадии инициирования, могут исчезнуть, не начав реакцию полимеризации. Это может произойти из-за присутствия ингибиторов или каталитических ядов в случае ионной полимеризации. В следующем периоде начинается процесс образования макромолекул. Третий период (стационарный) – это основной период, при котором скорость реакций инициирования равна скорости реакций обрыва цепи. Концентрация

свободных радикалов в системе остается постоянной, сколько радикалов исчезло в результате обрыва цепи, столько же должно появиться в результате инициирования. В последнем периоде реакция замедляется вследствие того, что почти весь мономер уже прореагировал.

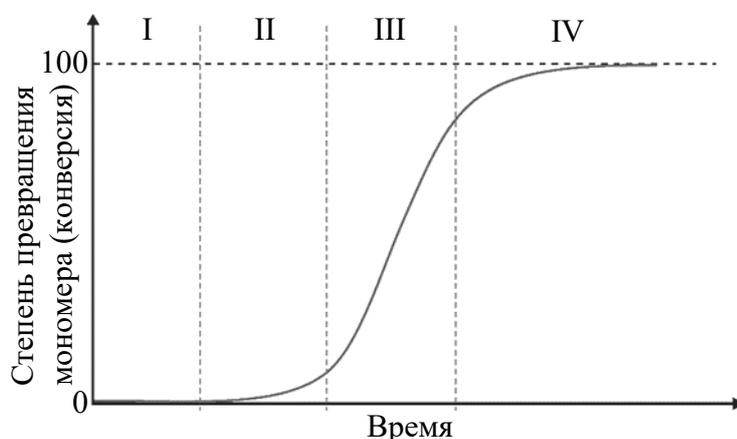


Рис. 3.19. Кинетическая кривая процесса полимеризации:
 I – период индукции; II – период ускорения;
 III – стационарный период; IV – период замедления

Рассмотрим кинетические характеристики отдельных стадий полимеризации. Реакция инициирования заключается во взаимодействии первичного радикала с молекулами мономера, в результате чего образуется растущий радикал.

Скорость такой реакции намного превышает скорость реакции образования первичных радикалов, поэтому последняя реакция определяет скорость реакции инициирования в целом, т. е. является лимитирующей стадией:

$$v_{\text{иниц}} = K_{\text{иниц}} \cdot [\text{И}], \quad (3.1)$$

где $K_{\text{иниц}}$ – константа процесса инициирования; $[\text{И}]$ – концентрация инициатора.

Реакция роста заключается во взаимодействии активного центра макрорадикала со связью в молекуле мономера, в результате чего образуется новая связь C–C, а неспаренный электрон локализуется на концевом атоме углерода растущего макрорадикала. Скорость роста цепи можно описать следующим выражением:

$$v_p = K_p \cdot [M^\bullet] \cdot [M], \quad (3.2)$$

где K_p – константа процесса роста цепи; $[M^\bullet]$ – концентрация радикалов; $[M]$ – концентрация мономера.

Скорость обрыва цепи рассчитывается по формуле

$$v_{\text{обр}} = K_{\text{обр}} \cdot [M^\bullet]^2, \quad (3.3)$$

где $K_{\text{обр}}$ – константа процесса обрыва цепи.

Общую скорость процесса полимеризации можно выразить следующей формулой:

$$v_{\text{общ}} = v_{\text{иниц}} + v_p - v_{\text{обр}} = v_p; \quad (3.4)$$

$$v_{\text{общ}} = K_p \cdot [M^\bullet] \cdot [M]. \quad (3.5)$$

При стационарном процессе:

$$v_{\text{иниц}} = v_{\text{обр}}, \quad (3.6)$$

или

$$K_{\text{иниц}} \cdot [I] = K_{\text{обр}} \cdot [M^\bullet]^2. \quad (3.7)$$

3.1.2. Ионная полимеризация

Ионная полимеризация – это цепной процесс, в котором присоединение мономера к растущей цепи происходит гетеролитически, а активными центрами на концах растущих цепей являются ионы, образующие с противоионами ионные пары.

Вещества, инициирующие полимеризацию мономеров по иному механизму, называют *катализаторами*. Взаимодействуя с молекулой мономера, катализатор превращает ее в ион. В отличие от радикальной полимеризации, когда инициатор остается в полимере, при ионной полимеризации катализатор не расходуется и не входит в состав макромолекулы полимера; он регенерируется.

Ионная полимеризация, как и любая цепная реакция, протекает в три стадии: иницирование – образование ионов или ионных пар; рост макроионов; прекращение роста макроионов.

По сравнению с радикальной, ионная полимеризация обладает рядом особенностей и преимуществ. Процесс сильно зависит от полярности среды (растворителя) и протекает с меньшей энергией

активации. В некоторых случаях процесс можно проводить при температурах до -100°C . Низкая температура и ориентирующее влияние активного центра катализатора на молекулы мономера позволяют осуществлять направленные (управляемые) синтезы и получать полимеры желаемого строения (регулярные и стереорегулярные).

В зависимости от характера активного центра (его заряда) различают катионную и анионную полимеризацию.

3.1.2.1. Катионная полимеризация

Активным центром при катионной полимеризации является положительно заряженный трехвалентный атом углерода (карбокатион).

Для катионной полимеризации могут использоваться как *мономеры*, содержащие кратные двойные связи, так и циклические соединения. В катионной полимеризации, в отличие от радикальной, электронная плотность на кратной связи в большей степени влияет на активность мономера, чем пространственные факторы. Наибольшей активностью в реакциях катионной полимеризации обладают мономеры, имеющие электронодонорные заместители у α -углеродного атома при кратной связи (изобутилен, стирол, α -метилстирол и др.), а также мономеры, содержащие гетероатомы (формальдегид, эпихлоргидрин и др.). Можно составить такой ряд активности мономеров: изобутилен > α -метилстирол > стирол > изопрен > хлоропрен > бутадиен. Следует отметить, что некоторые мономеры (изобутилен) могут полимеризоваться только по катионному механизму.

В качестве катализаторов процессов катионной полимеризации используются вещества, являющиеся акцепторами электронов. Основными катализаторами выступают следующие группы веществ:

- протонные кислоты (H_2SO_4 , HCl , HBr и другие вещества);
- апротонные кислоты (кислоты Льюиса или реагенты Фриделя – Крафтса) (BF_3 , AlCl_3 , TiCl_4 , SnCl_4 и другие вещества общей формулы MeX_n , где X – галоген, а $n \geq 3$);
- галогены (I_2 , IBr , ICl и другие вещества).

Как и радикальная полимеризация, катионная состоит из следующих стадий: образование активного центра, рост цепи, обрыв цепи.

Иницирование. Образование активного центра протекает по разным механизмам в зависимости от типа используемого катализатора:

1) источником первичных ионов является кислота (рис. 3.20);

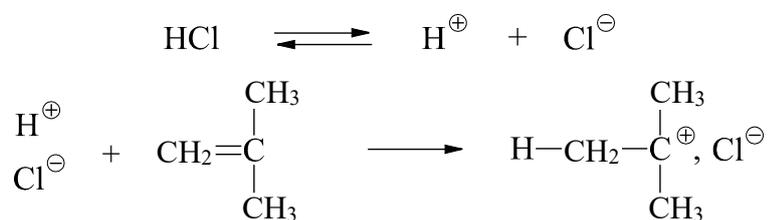


Рис. 3.20. Иницирование процесса катионной полимеризации протонной кислотой

2) источником ионов служат координационные комплексы кислот Льюиса с различными донорами протонов (эти доноры называются сокатализаторами), такими как вода (рис. 3.21), спирты, органические кислоты и другие соединения, а также вещества, не имеющие подвижного атома водорода (простые эфиры R–O–R, галоидалкилы C₂H₅Cl). Координационный комплекс в определенных условиях способен отщеплять протон или карбкатион. Далее протон присоединяется к мономеру по месту максимальной электронной плотности в молекуле (например, к более гидрогенизированному атому углерода).

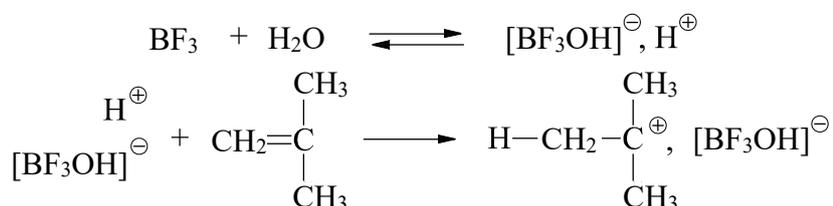


Рис. 3.21. Иницирование процесса катионной полимеризации апротонной кислотой с водой в качестве сокатализатора

Чаще всего процессы катионной полимеризации осуществляются при участии кислот Льюиса, потому что при использовании минеральных кислот, сильных органических кислот, галогеноводородов образуются полимеры с невысокой молекулярной массой.

Рост цепи при катионной полимеризации происходит по обычной схеме, заключающейся во взаимодействии карбкатиона со следующей молекулой мономера, при этом на конце растущей цепи находится карбкатион с противоионом (рис. 3.22).

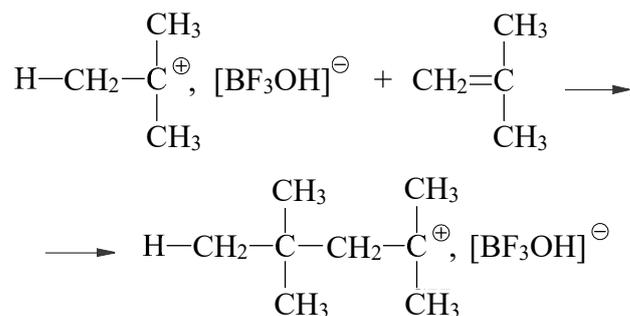


Рис. 3.22. Схема роста цепи при катионной полимеризации

Активность образующихся карбокатионов находится в обратной связи с активностью мономера: чем активнее мономер, тем стабильнее катион. Высокая активность первичных и вторичных карбокатионов приводит к тому, что невозможно получение высокомолекулярного продукта на их основе, и часто обрыв цепи осуществляется через передачу цепи на олигомер или мономер (рис. 3.23).

Протекание реакции передачи цепи на мономер во многом определяет молекулярную массу образуемого полимера. Доля этой реакции снижается с увеличением полярности реакционной среды.

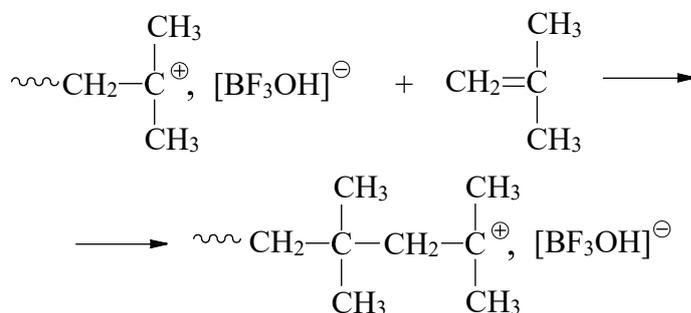


Рис. 3.23. Схема передачи цепи на мономер при катионной полимеризации

Обрыв цепи при катионной полимеризации осуществляется мономолекулярно, либо путем отщепления катализатора (рис. 3.24, а), либо путем отщепления каталитического комплекса (рис. 3.24, б).

Катализатор при катионной полимеризации постоянно регенерируется, поэтому он может многократно инициировать рост цепи полимера, следовательно, даже очень малые его количества достаточны для проведения процессов полимеризации.

3.1.2.2. Анионная полимеризация

Активным центром при анионной полимеризации выступает отрицательно заряженный трехвалентный атом углерода (карб-анион).

Более активными в процессах анионной полимеризации являются *мономеры*, имеющие электроноакцепторные группы ($-\text{COOR}$, $-\text{CN}$, $-\text{C}_6\text{H}_5$ и др.), понижающие электронную плотность на двойной связи. Можно представить следующий ряд мономеров по их активности: акрилонитрил > метилметакрилат > стирол > бутадиен > α -метилстирол. В настоящее время методом анионной полимеризации осуществляют промышленное производство каучуков, полиамидов, полиэтиленоксида, полисилоксанов (силиконов).

В качестве катализаторов используются вещества основной природы, легко отдающие электроны (основания Льюиса или доноры электронов):

1) щелочные металлы (K, Na, Li, Cs, Rb);

2) производные щелочных и щелочноземельных металлов (алкоголяты и амиды металлов, металлоорганические соединения и др.).

Наличие различных типов катализаторов обеспечивает различные механизмы *инициирования*:

– в качестве катализатора применяется *щелочной металл* (рис. 3.25): происходит перенос электрона от катализатора на мономер и последующая рекомбинация радикала, в дальнейшем полимеризацию ведет дианион.

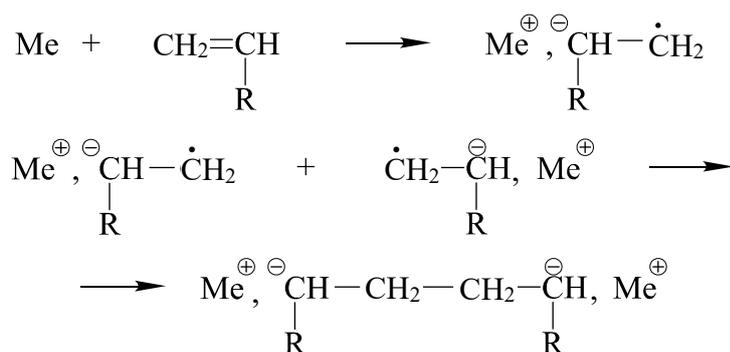


Рис. 3.25. Схема инициирования мономера щелочным металлом при анионной полимеризации

– в качестве катализатора используются производные *щелочных и щелочноземельных металлов* (рис. 3.26).

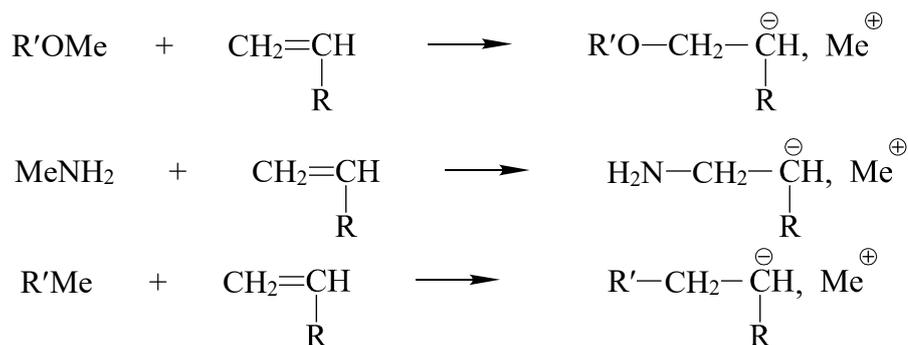


Рис. 3.26. Схемы иницирования мономера производными щелочных и щелочноземельных металлов при анионной полимеризации

При применении амидов щелочных металлов, которые диссоциируют в используемом растворителе (жидкий аммиак при условии пониженных температур), в системе присутствуют готовые анионы. Затем мономер взаимодействует со свободными анионами, в результате чего образуется активный карбанион в паре с противоионом.

В случае применения в качестве катализаторов металлоорганических соединений активный центр возникает в результате внедрения молекулы мономера по месту поляризованной связи в молекуле катализатора.

Рост цепи осуществляется таким образом, что вначале молекула мономера *ориентируется в пространстве определенным образом*, а затем уже происходит ее присоединение к растущему макроаниону. Это дает возможность получать полимеры регулярной структуры (присоединение по типу «голова к хвосту»). Таким образом, образуется полимер с высокой степенью упорядоченности (рис. 3.27).

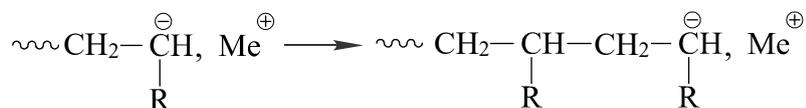


Рис. 3.27. Схема роста цепи при анионной полимеризации

Обрыв цепи при анионной полимеризации полярных мономеров протекает главным образом с участием примесей и противоионов. Для анионной полимеризации характерно несколько вариантов обрыва цепи (деактивации активных центров):

большей степени. Характер и структура комплекса зависят от типа катализатора и строения мономера. Образование комплекса мономер – катализатор обуславливает возможность синтеза *стереорегулярных полимеров*.

Катализаторы, вызывающие стереорегулирование в процессе присоединения мономерных звеньев, называются *стереоспецифическими*. Наибольшее распространение получили катализаторы трех типов:

- катализаторы Циглера – Натта;
- π -аллильные комплексы металлов переходной валентности;
- оксидно-металлические катализаторы.

Рассмотрим катализаторы Циглера – Натта, образующиеся при взаимодействии органических производных металлов I–III групп Периодической системы элементов с солями (обычно хлоридами) металлов переходной валентности IV–VII групп. В производстве обычно используют комплексы на основе алюминийалкилов и галогенпроизводных титана и ванадия. Наибольшее значение эти катализаторы имеют при осуществлении полимеризации олефинов (этилен, пропилен и др.) и диенов (бутадиен, изопрен и их производные). Например, с помощью этих катализаторов получают полиэтилен низкого давления. Наиболее распространенным в синтезе полиэтилена является комплекс $TiCl_3 + Al(C_2H_5)_3$, структура которого показана на рис. 3.29.

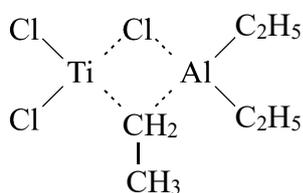


Рис. 3.29. Схема комплекса, который образуется при анионно-координационной полимеризации

Однако катализаторы Циглера – Натта являются ядовитыми веществами, поэтому полученный полимер может быть применен только для технических целей. Для того чтобы рассматриваемый полимер мог быть использован и для изготовления изделий, контактирующих с пищевыми продуктами, применяют растворимые катализаторы Циглера – Натта.

Процесс присоединения мономера к растущей макромолекуле при помощи координационных комплексов включает следующие основные стадии:

1) диффузия молекулы мономера к поверхности твердого катализатора, содержащего активный центр;

2) адсорбция и ориентация мономера на поверхности катализатора (образование комплекса);

3) соединение мономерного звена, вошедшего в комплекс с активным центром, сопровождающееся переходом активного центра на вновь присоединившееся звено;

4) отделение от катализатора полимерной молекулы.

Основными преимуществами ионно-координационной полимеризации являются:

– мономер присоединяется только по типу «голова к хвосту» (это характерно для всех видов ионной полимеризации);

– отсутствуют разветвления молекулярных цепей (т. е. получают линейные полимеры);

– обеспечивается ориентация мономера в пространстве в процессе роста цепи (т. е. получают изотактические и синдиотактические полимеры).

3.1.3. Сополимеризация

Сополимеризация является эффективным способом химической модификации полимеров, поскольку свойства сополимеров очень часто превосходят свойства гомополимерных материалов. В результате сополимеризации можно существенно изменять разнообразные свойства полимерных материалов (прочность, эластичность, способность к растворению, окрашиванию, адгезионные характеристики и т. д.).

Статистические сополимеры получают в результате совместной полимеризации двух и более мономеров с помощью радикальной или ионной полимеризации. Для этих процессов сополимеризации характерны те же механизмы инициирования, роста и обрыва цепи. При инициировании и росте цепи к активному центру будут присоединяться различные мономеры без какого-либо порядка.

Получение сополимеров, содержащих участки большой протяженности звеньев одного и затем другого мономера, представляет

отдельный практический интерес. Свойства таких сополимеров могут в одних случаях напоминать свойства гомополимера одного мономера, а в других – другого. В целом их свойства сильно отличаются от свойств каждого отдельного гомополимера или сополимера со статистическим распределением звеньев мономеров.

Блок-сополимеры получают различными методами, но все они основаны на образовании реакционноспособных центров или функциональных групп на концах макромолекул, состоящих из одного мономера, в присутствии полимеризующегося второго мономера. Один из методов получения блочных сополимеров – синтез «живых» полимеров при анионной полимеризации с последующим добавлением второго мономера. Так, например, получают блочные сополимеры изопрена или бутадиена со стиролом – термоэластопласты.

Способов получения привитых сополимеров также несколько, при этом в большинстве случаев привитые сополимеры получают в результате взаимодействия мономера с полимером, чуть реже – в ходе взаимодействия двух разных полимеров. Чаще всего для получения привитых сополимеров используют реакцию передачи цепи на полимер. Мономер, в котором растворен полимер, полимеризуют по радикальному механизму, следовательно, получают смесь привитого сополимера с исходным и вновь образующимся гомополимером. Классическим примером такого типа процесса является получение ударопрочного полистирола.

Более сложными по технологическому оформлению, воспроизводству структуры макромолекул, а следовательно, и свойств полимерного материала считаются процессы сополимеризации трех и более мономеров. Таким процессом, например, является получение ударопрочных АБС-пластиков, получивших очень широкое распространение.

Ярким примером процессов сополимеризации служит получение различных сополимеров стирола. Чистый полистирол – хрупкий материал, имеющий низкую стойкость к органическим растворителям. Однако свойства полистирола можно модифицировать, используя совместно со стиролом другие мономеры.

Ниже приведены примеры сополимеров стирола с другими мономерами:

1) привитые сополимеры стирола и бутадиена обеспечивают повышение стойкости полистирола к ударным нагрузкам (получе-

ние ударопрочного полистирола). В синтезе такого сополимера на 93 мас. % стирола берут 7 мас. % бутадиенового каучука. При полимеризации происходит прививка блоков полистирола на макромолекулы каучука;

2) блок-сополимеры акрилонитрил-бутадиен-стирола (рис. 3.30) обладают ценными свойствами: они прочны и эластичны при комнатной температуре (как резины) и термопластичны (плавятся) при повышенной температуре (80–100°C). Из них изготавливают изделия для медицинской промышленности, подошвы для обуви и другие изделия, где не требуется высокая термостойкость, но нужны прочность и высокая эластичность при комнатной и более низких температурах;

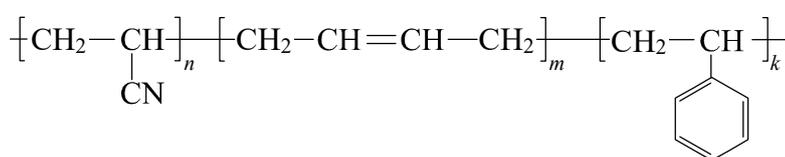


Рис. 3.30. Сополимер акрилонитрил-бутадиен-стирола:
 n, m, k – участки цепи с различной степенью полимеризации

3) статистические сополимеры бутадиена со стиролом – синтетические каучуки бутадиен-стирольные, в отличие от жесткого стеклообразного полистирола, являются эластичными (каучукоподобными). Содержание стирола в сополимере составляет от 10 до 50%. Наиболее распространенной маркой является СКС-30 (синтетический каучук стирольный с 30% каучука);

4) тройные сополимеры акрилонитрила, бутадиена и стирола (АБС-пластик) также уменьшают хрупкость полистирола. Бутадиен придает материалу пластичность (ударопрочность), акрилонитрил – устойчивость к растворителям, стирол – хорошую перерабатываемость;

5) тройные сополимеры стирола, акрилонитрила и метилметакрилата отличаются повышенной ударной стойкостью, теплостойкостью и широко применяются при изготовлении бытовой техники.

Известны и другие примеры получения сополимеров. Так, у такого распространенного полимера, как полиэтилен, очень низкие адгезионные свойства. Для повышения этой характеристики в него вводят небольшое количество винилацетата. Сополимеры этилена и винилацетата широко используются в качестве клеев-расплавов.

Полиэтилентерефталат изначально был разработан для производства синтетических волокон, но в настоящее время широко применяется для изготовления бутылок. Однако из чистого ПЭТ (полученного только из терефталевой кислоты и этиленгликоля) невозможно получить бутылки – они плохо формуруются, получаются непрозрачными. Поэтому часть терефталевой кислоты заменяется на изофталевую кислоту, либо часть этиленгликоля заменяется на диэтиленгликоль. Добавление этих сомономеров в небольшом количестве (до 2%) делает возможным получение полимера, уже пригодного для производства пластиковых бутылок.

Для повышения морозостойкости полипропилена в макромолекулу этого полимера вводят звенья бутилкаучука, в результате чего температура хрупкости получаемого полимера снижается до -40°C .

3.1.4. Технические приемы проведения процессов полимеризации

В лабораторных и промышленных условиях процессы полимеризации реализуются разными способами:

- полимеризация в массе мономера, или блочная полимеризация;
- полимеризация в растворе;
- полимеризация в водной фазе;
- полимеризация в газовой фазе;
- полимеризация в твердой фазе.

Выбор способа определяется требованиями, предъявляемыми к полимеру, условиям его дальнейшей переработки и применения, а также экономическими и экологическими соображениями.

Полимеризация в массе мономера, или блочная полимеризация, осуществляется, когда мономер находится в жидком или газообразном агрегатном состоянии. Если образующийся в ходе реакции полимер не растворяется в исходном мономере, то он постепенно осаждается в виде порошка или пористых частиц на дне реактора. Если же полимер может растворяться в мономере, то в результате процесса образуется смешанная масса или блок заподимеризовавшегося материала.

Различают два варианта проведения блочной полимеризации:

- 1) периодический;
- 2) непрерывный.

Периодическая полимеризация проводится в замкнутом объеме. Инициирование процесса может осуществляться химическим, фотохимическим, термическим и радиационным способами. По окончании полимеризации полученный полимерный продукт принимает форму сосуда, в котором проходила полимеризация, или форму блока (отсюда и название полимеризации – блочная). Таким образом получается, например, листовое или в виде блоков органическое стекло.

Блочная полимеризация отличается высокой чистотой получаемого материала (вследствие отсутствия инициатора и растворителей), что обеспечивает его хорошие оптические и диэлектрические свойства и позволяет использовать для электроизоляции и в качестве органических стекол. Недостатком периодического способа блочной полимеризации является необходимость быстрого отвода тепла, выделяющегося при реакции. Сложность отвода тепла в этом случае объясняется тем, что расплавы полимеров характеризуются достаточно высокой вязкостью и низкой теплопроводностью. В точках перегрева активизируются процессы передачи цепи на полимер и другие частицы, в результате чего таким способом получают полимеры с разветвленными макромолекулами, низкой молекулярной массой и с широким молекулярно-массовым распределением. Подобные полимеры имеют несколько более низкие физико-механические характеристики.

Основной недостаток периодического варианта удается устранить за счет использования *непрерывной блочной полимеризации*, которая проводится в каскаде реакторов (рис. 3.31). Мономер, проходя через реакторы, попадает в зоны с различной температурой, повышающейся в направлении его прохождения. В процессе полимеризации масса перетекает из одного аппарата в другой с увеличением степени полимеризации материала. В последнюю зону поступает готовый полимер, там он расплавляется и выдавливается в виде жгутов, которые затем гранулируются.

Таким методом в промышленности получают полиметилметакрилат (оргстекло), полистирол, поливинилхлорид.

Полимеризацией в растворе осуществляют все процессы ионной полимеризации. Реакции протекают в среде органического растворителя, который предварительно должен быть тщательно очищен и осушен, так как вода и прочие примеси разрушают катализаторы. Полимеризация в растворе возможна по двум вариантам.

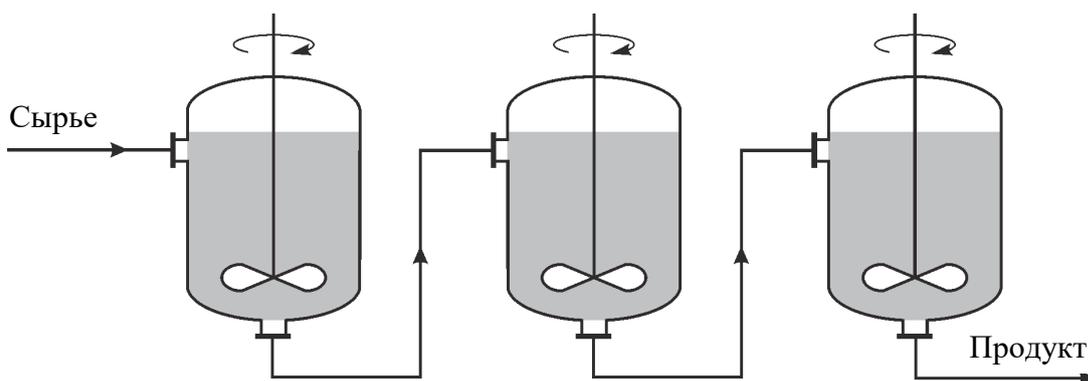


Рис. 3.31. Принципиальная схема установки каскада реакторов

По первому, так называемому *лаковому*, способу получаемый полимер, как и исходный мономер, растворяется в используемом растворителе. По окончании синтеза получается лак – раствор полимера, который можно использовать для изготовления клеев, покрытий, связующих, для получения слоистых пластиков или для пропитки каких-либо материалов, что позволяет упростить технологические схемы получения таких материалов.

По второму способу получаемый полимер, в отличие от мономера, не растворяется в используемом растворителе и выпадает в осадок, который отфильтровывается, промывается и высушивается. Получается полимер в порошкообразном виде, который, как правило, подвергается дальнейшей грануляции. Такая разновидность синтеза полимеров называется полимеризацией *в осадителе*. Указанный способ достаточно широко применяется в технике.

Полимеризация в растворителях способствует протеканию процесса в более мягких условиях в сравнении с блочной полимеризацией, обычно при температуре кипения растворителя и при тщательном перемешивании. Растворитель снижает вязкость реакционной смеси, что облегчает перемешивание и отвод избыточного тепла и вызывает снижение полидисперсности. Однако возрастает доля реакций передачи цепи, что приводит к понижению молекулярной массы полимера.

Недостатками этих процессов являются более сложная технологическая схема и большие затраты (очистка, сушка и регенерация растворителя, подготовка катализаторов, промывка готового полимера, затраты на обеспечение пожаро- и взрывобезопасности, экологической безопасности).

Процессы полимеризации в растворе также можно осуществлять как периодическим способом, так и непрерывным. При периодическом способе все исходные компоненты в необходимой последовательности загружаются в реактор. Далее протекает реакция, по окончании которой осуществляют выгрузку полученного продукта. Непрерывные процессы могут быть реализованы как в одном реакторе, так и в каскаде реакторов.

Полимеризация в растворе в промышленном масштабе используется при получении многих полимеров, получаемых по механизмам радикальной и ионной полимеризации. По радикальному механизму в растворе получают поливинилацетат и некоторые полиакрилаты, а по ионному и ионно-координационному механизмам – полиэтилен, полипропилен и их сополимеры.

Полимеризация в водной фазе (суспензионная и эмульсионная полимеризация) – это так называемая эмульсионная полимеризация, потому что отправной точкой полимеризации является получение эмульсии (дисперсии) полимера в воде. Такой процесс является самым распространенным приемом получения полимеров. Эмульсия содержит от 30 до 60% мономера. Такие системы неустойчивы, поэтому облегчение процесса полимеризации и поддержание эмульсии в стабильном состоянии осуществляются с помощью специальных добавок, называемых эмульгаторами. Различают два вида процессов полимеризации в водной фазе в зависимости от природы используемых эмульгаторов, инициаторов и специфики проведения процесса полимеризации:

- суспензионная, или гранульная (капельная, бисерная);
- собственно эмульсионная, или латексная.

Полимеризация в суспензии (бисерная, или гранульная) по технологическому оформлению аналогична эмульсионной полимеризации, но, в отличие от последней, образование полимера происходит не в мицеллах, а в каплях чистого мономера. При этом мономер диспергируют в воде в виде мелких капель. Устойчивость дисперсии достигается механическим перемешиванием и введением в реакционную систему стабилизаторов – водорастворимых высокомолекулярных соединений (желатин, поливиниловый спирт, карбоксиметилцеллюлоза и др.). Для полимеризации применяют инициаторы, растворимые в мономере (органические пероксиды, азосоединения). Размеры капель мономера колеблются от 0,01 до 0,50 мм. Процесс полимеризации осуществляют в каплях мономера,

распределенных в воде, которые можно рассматривать как микро-реакторы блочной полимеризации. Однако эта полимеризация лишена недостатков блочной полимеризации, связанных с плохим теплоотводом. Образующийся полимер представляет собой шарообразные частицы (гранулы, бисер). Полимер отделяют от воды фильтрованием, промывают и сушат.

Полимеры, синтезируемые в суспензии, имеют более высокие диэлектрические характеристики по сравнению с полимерами, полученными в эмульсии, а изделия из них обладают большей степенью прозрачности. Недостатком метода суспензионной полимеризации является то, что получаемые таким способом полимеры необходимо отмывать от остатков эмульгатора. Методом суспензионной полимеризации в промышленности получается поливинилхлорид, поливинилацетат, полистирол, полиметилметакрилат.

Полимеризация в эмульсии (собственно эмульсионная, или латексная) – наиболее распространенный промышленный способ, при котором мономер предварительно диспергируется в воде, практически не растворяющей ни мономер, ни образующийся полимер, в результате чего и получается эмульсия мономера. Для придания эмульсии устойчивости вводят эмульгаторы, в качестве которых используются различные мыла или поверхностно-активные вещества (ПАВ) – олеаты, лаураты щелочных металлов, натриевые соли ароматических и высокомолекулярных жирных сульфокислот и др. В качестве инициаторов применяют водорастворимые вещества (пероксиды, окислительно-восстановительные системы).

Латексная полимеризация проводится в таких условиях перемешивания, что капли мономера имеют размер 10^{-6} м, а содержание их составляет порядка 10^{10} в 1 см^3 . Молекулы эмульгатора обладают сродством и к мономеру, и к воде. Адсорбируясь на поверхности раздела, капля мономера – вода, молекулы эмульгатора снижают поверхностное натяжение, образуют плотный защитный слой, который препятствует слипанию (коалесценции) капель мономера. При высоких концентрациях эмульгатора в реакционной среде образуются мицеллы эмульгатора. Мономер частично растворяется в мицеллах, а частично остается в системе в виде крупных капель, стабилизированных эмульгатором. Именно в мицеллах эмульгатора и начинается процесс полимеризации, потому что собственно здесь вступает в контакт инициатор и растворенный

внутри мицеллы мономер. Мицеллы достаточно быстро превращаются в частицы полимера, окруженные слоем эмульгатора толщиной 0,1 мкм, т. е. в латексные частицы (рис. 3.32).

Процесс полимеризации внутри мицеллы идет до тех пор, пока образовавшаяся частица не разрушает мицеллу и не образует латексную частицу. Освободившиеся молекулы эмульгатора создают новые мицеллы, и процесс полимеризации продолжается. По окончании полимеризации в данном случае получается дисперсия полимера в воде, так называемый *латекс*. Эта белая или кремового цвета масса по внешнему виду напоминает жидкую сметану, в которой невооруженным глазом латексные частички не видны.

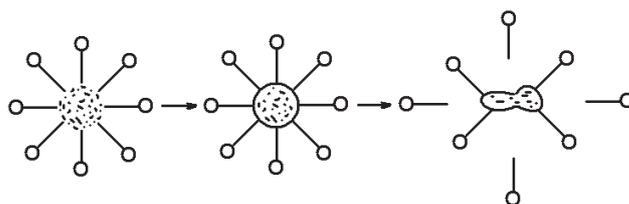


Рис. 3.32. Схема образования мицелл и латекса при эмульсионной полимеризации

Полимеры, получаемые эмульсионной полимеризацией, применяют либо непосредственно в виде латексов, либо в виде порошка, выделяемого из латексов коагуляцией электролитами – солями или кислотами. Выделенный продукт промывается, отжимается, высушивается.

Преимущества такой полимеризации заключаются в следующем:

- 1) высокая скорость процесса и высокая степень полимеризации полимера, а также выход полимера;
- 2) возможность проведения процесса полимеризации при более низких температурах и использования окислительно-восстановительных систем инициирования;
- 3) образование полимера, который имеет более высокую молекулярную массу, поскольку в полимер-мономерных частицах затруднены реакции обрыва цепи;
- 4) полимер, имеющий более узкое молекулярно-массовое распределение.

Однако процесс латексной полимеризации имеет также и недостатки:

- сложная технологическая схема, что обусловлено введением большого количества веществ;

– присутствие в полимеризационной системе большого числа компонентов, что обуславливает высокую зольность получаемого продукта, т. е. продукт является загрязненным (например, эмульгатором), а это объясняет плохие диэлектрические свойства материалов.

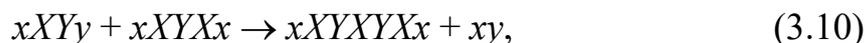
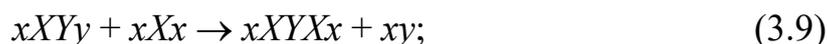
Этим методом получают ПВА, ПВХ, некоторые сорта каучуков. Из латексов производят эмульсионные краски, искусственную кожу, а также клеи и пропиточные составы.

Полимеризация в газовой фазе – это полимеризация, при которой мономер находится в газовом состоянии, а продукт реакции образует твердую дисперсную или жидкую фазу (например, полимеризация этилена). При этом реакция происходит при низких или очень высоких давлениях, соответственно, получают полиэтилен низкого или высокого давления. Инициаторами процесса служат кислород или газообразные пероксиды.

Полимеризация в твердой фазе осуществляется при физическом иницировании при температуре, близкой к температуре плавления кристаллического мономера. Часто скорость полимеризации приближается к скорости взрыва. Однако промышленного значения этот вариант не имеет, а используется исключительно в научных целях.

3.2. Поликонденсация

Поликонденсация – это процесс синтеза высокомолекулярных соединений, в котором рост полимерной цепи осуществляется в результате химических реакций, протекающих между функциональными группами мономеров и образующихся из этих же мономеров n -меров (олигомеров). Как правило, в реакциях поликонденсации кроме полимера образуется еще и побочный продукт – низкомолекулярное вещество (вода, хлористый водород, спирты, аммиак и др.). В основе реакции лежат реакции замещения, приводящие при каждом акте взаимодействия функциональных групп к образованию устойчивых соединений, которые могут быть выделены на любой промежуточной стадии. Вследствие выделения побочных продуктов реакции элементарный состав звеньев полимера отличается от элементарного состава исходных мономеров. Таким образом, при поликонденсации могут протекать реакции:



где x, y – функциональные группы; X, Y – остатки реагирующих молекул мономеров; xy – низкомолекулярный продукт.

В отличие от полимеризации, в которой полимерная цепь растет постепенно путем присоединения к активному центру одной молекулы мономера вслед за другой, при поликонденсации рост макромолекулы происходит путем соединения целых блоков (n -меров).

Мономеры для поликонденсации представляют собой вещества, содержащие не менее двух функциональных групп ($-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{Cl}$ и др.). Все используемые при поликонденсации мономеры можно разделить на три группы:

1) вещества, содержащие одностипные функциональные группы, не взаимодействующие друг с другом, например дикарбоновые кислоты, диамины и т. д. (рис. 3.33, *а*). Такие мономеры в одиночку полимеров не образуют, им нужна пара из второго мономера;

2) вещества, содержащие различные по химической природе функциональные группы, взаимодействующие друг с другом, например оксикислоты, аминокислоты и т. д. (рис. 3.33, *б*);

3) вещества, содержащие одностипные функциональные группы, взаимодействующие друг с другом, например гликоли (рис. 3.33, *в*).

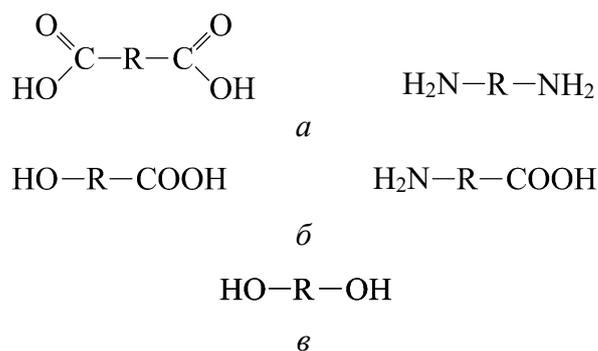


Рис. 3.33. Мономеры, использующиеся в реакциях поликонденсации:
а – дикарбоновые кислоты и диамины;
б – оксикислоты и аминокислоты; *в* – гликоли

В зависимости от структуры образующихся полимеров различают линейную и трехмерную поликонденсацию.

Линейной поликонденсацией называются такие процессы, в результате которых образуется полимер, имеющий линейную структуру макромолекул. Мономеры в этом случае являются бифункциональными соединениями (рис. 3.34).

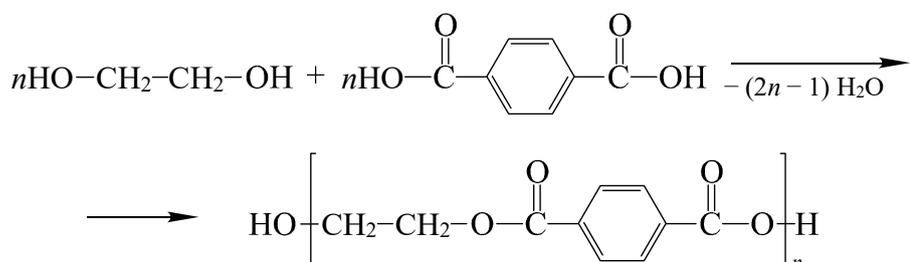


Рис. 3.34. Линейная поликонденсация этиленгликоля и терефталевой кислоты

Если же функциональность хотя бы одного из мономеров больше двух, то при поликонденсации будет получаться полимер с трехмерной пространственной структурой. В этом случае поликонденсация называется *трехмерной*. Таким образом получают разветвленные либо сшитые полимеры (рис. 3.35).

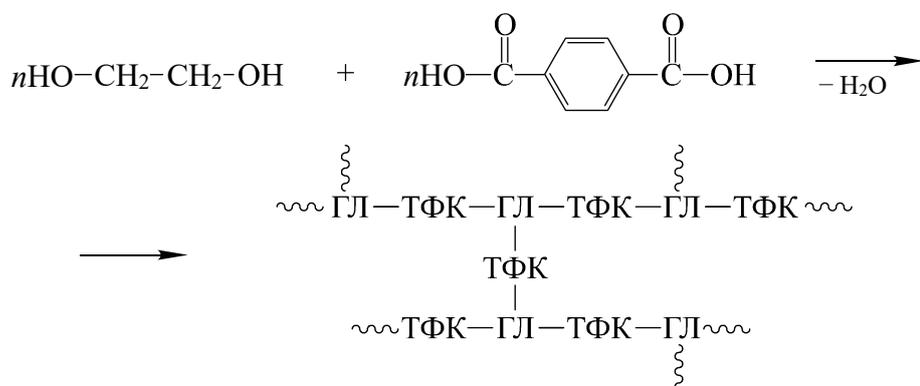


Рис. 3.35. Трехмерная поликонденсация глицерина (имеет три функциональные группы) и терефталевой кислоты

В зависимости от строения исходных мономеров и способа проведения реакции различают равновесную (обратимую) и неравновесную (необратимую) поликонденсацию.

В случае *равновесной поликонденсации* с течением времени в системе устанавливается равновесие между прямой реакцией (реакцией получения полимера) и обратной реакцией (деструкция,

разложение полимера на исходные мономеры и олигомеры под действием выделившегося при поликонденсации низкомолекулярного вещества) (рис. 3.36). Для равновесной поликонденсации характерны низкая скорость процессов и большая энергия активации, поэтому реакция проводится при высоких температурах и длительное время. В некоторых случаях применяется катализатор.

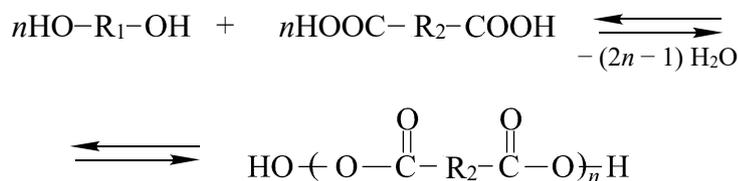


Рис. 3.36. Схема равновесной поликонденсации

Если образующийся низкомолекулярный продукт переводить с помощью химических реакций в связанное состояние, то равновесие будет смещаться в сторону образования полимера. В этом случае протекает *неравновесная поликонденсация*, в результате которой образуются полимеры, не способные к деструктивным превращениям под влиянием низкомолекулярного продукта (рис. 3.37).

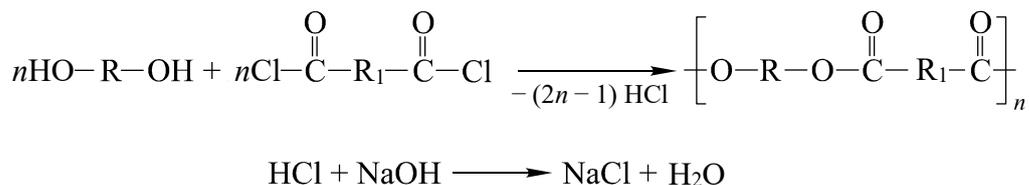


Рис. 3.37. Схема неравновесной поликонденсации

Основными отличиями поликонденсации от полимеризации являются следующие:

- полимеризация – цепной процесс, идущий по механизму присоединения; поликонденсация – ступенчатый процесс, идущий по механизму замещения. Промежуточные продукты на отдельных стадиях процесса поликонденсации могут быть выделены и охарактеризованы;

- полимеризация не сопровождается выделением низкомолекулярных продуктов; при поликонденсации это происходит в большинстве случаев. Выделение низкомолекулярного продукта приводит к следующим особенностям: во-первых, химическая структура повторяющегося звена молекулярной цепи полимера,

полученного поликонденсацией, не соответствует составу исходных мономеров; во-вторых, выделяющийся низкомолекулярный продукт реакции может взаимодействовать с возникающей полимерной молекулой с образованием исходных веществ. Это означает нарушение установившегося равновесия реакции. Сместить его в сторону образования полимера можно, удаляя из сферы реакции низкомолекулярный продукт;

– при полимеризации мономер исчезает только к концу процесса, а при поликонденсации – на ранних стадиях процесса;

– при полимеризации молекулярная масса полимера, как правило, не зависит от продолжительности реакции; при поликонденсации она увеличивается по мере протекания реакции.

3.2.1. Элементарные стадии процесса поликонденсации

Образование активного центра. Поскольку активными центрами в реакциях поликонденсации являются функциональные группы мономеров, то, как правило, стадии образования активного центра при поликонденсации нет. Но есть случаи, когда реакции идут с участием веществ с так называемой *скрытой функциональностью*, для которых стадия образования активного центра является первым этапом реакции. Например, исходные соединения для получения фенолформальдегидных смол (фенол и формальдегид) с точки зрения функциональности формально непригодны для синтеза полимеров, поскольку они являются монофункциональными соединениями. Однако при их взаимодействии образуются промежуточные продукты – гидроксиметиленовые производные фенола, которые уже могут вступать в реакцию поликонденсации с образованием димера, тримера и т. д.

Стадия роста цепи. Рост цепи при поликонденсации отличается от аналогичной стадии полимеризации тем, что, во-первых, идет иной механизм процесса формирования полимерной макромолекулы. При полимеризации отмечается позвенное формирование макромолекулы (n -мер + мономер), а при поликонденсации – поблочное (n -мер + m -мер). Во-вторых, при полимеризации на стадии роста цепи всегда наблюдается регенерация активного центра на конце растущей полимерной цепочки. При поликонденсации рост цепи сопровождается исчезновением реакционных центров

(функциональных групп). И в-третьих, процесс полимеризации идет до тех пор, пока есть мономер, и заканчивается при его полном расходовании. При поликонденсации мономеры исчезают уже на первых этапах процесса, и в дальнейших реакциях принимают участие олигомеры.

Стадия обрыва цепи и прекращения роста цепи. При поликонденсации различают два типа реакций, проходящих на этой стадии, – обрыв цепи и прекращение роста цепи. Отличаются они тем, что прекращение роста цепи – это остановка процесса роста макромолекул полимера, и при изменении условий процесс поликонденсации может возобновиться. В то время как обрыв цепи – это уже необратимый процесс, и поликонденсация в дальнейшем не может быть возобновлена. Чаще всего *обрыв цепи* при поликонденсации обусловлен следующим:

1) изменения, происходящие в функциональных группах, которые приводят к дезактивации этих групп (разрушению, исчезновению, переходу в неактивную форму);

2) присутствие в системе монофункциональных соединений. Такие вещества добавляют специально, так как они выполняют функцию регуляторов роста цепи и позволяют управлять величиной молекулярной массы образующегося полимера.

Прекращение роста цепи может быть связано со следующим:

– возрастание вязкости полимеризационной смеси в процессе поликонденсации. При этом макромолекулы почти не перемещаются, поэтому их функциональные группы уже не сталкиваются друг с другом и реакций не происходит. Повышение температуры уменьшает вязкость, и поликонденсация возобновляется, также можно интенсифицировать процесс перемешиванием;

– установление в системе равновесия. Выведение из системы побочных низкомолекулярных продуктов (повышение температуры, вакуумирование, продувка инертным газом (азотом) и т. д.) будет способствовать смещению равновесия в сторону образования полимера и тем самым возобновлению процесса поликонденсации;

– образование на обоих концах макромолекулы однотипных функциональных групп, не способных взаимодействовать друг с другом. Это вызывается избытком одного из компонентов реакции. Добавление мономера, находящегося в недостатке, приводит к возобновлению поликонденсации.

3.2.2. Равновесная поликонденсация

Большинство поликонденсационных процессов, которые реализуются на практике, являются равновесными.

Молекулярная масса получаемого полимера очень сильно зависит от содержания в полимеризационной системе низкомолекулярного продукта (рис. 3.38). С увеличением содержания в реакционной среде низкомолекулярного продукта молекулярная масса полимерного продукта снижается, поэтому для получения продукта с более высокой молекулярной массой необходимо выводить из сферы реакции данный побочный или низкомолекулярный продукт. В лабораторной практике это достигается использованием специальных приспособлений (ловушек), в промышленных же условиях – за счет вакуумирования системы.

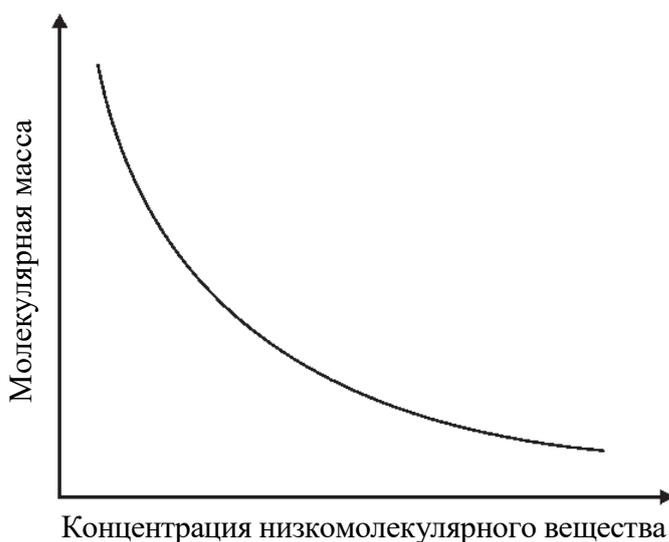


Рис. 3.38. Зависимость молекулярной массы образующегося полимера от остаточного содержания низкомолекулярного продукта реакции

При равновесной поликонденсации на величину молекулярной массы также существенно влияет эквимоларность системы (равенство количества мономеров в мольном соотношении). Даже небольшой избыток любого из мономеров приводит к снижению молекулярной массы за счет образования на обоих концах растущих макромолекул односторонних функциональных групп, не взаимодействующих друг с другом (рис. 3.39).

На величину молекулярной массы при равновесной поликонденсации также существенно влияет присутствие в системе монофункциональных соединений, способных вступать во взаимодействие с одной из функциональных групп, участвующих в процессе поликонденсации.

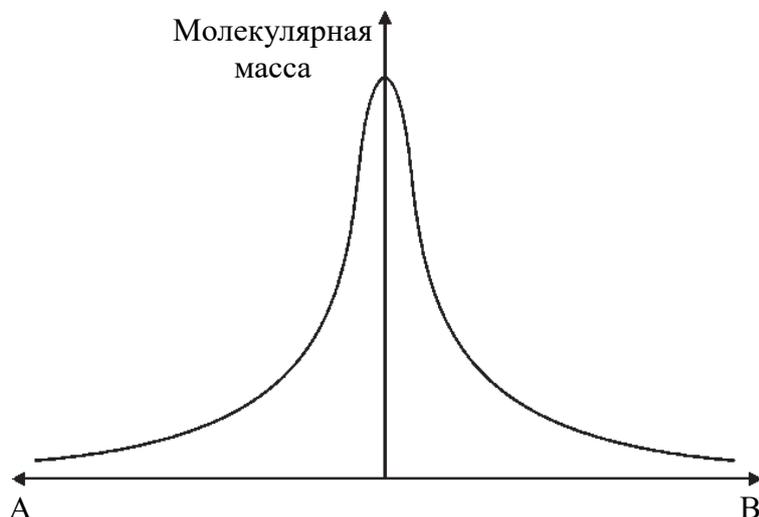


Рис. 3.39. Влияние избытка одного из компонентов на молекулярную массу получаемого полимера:
A, B – избыточная концентрация компонентов

Процесс поликонденсации прекращается, когда функциональные группы одного типа будут израсходованы. При этом функциональные группы другого типа будут находиться в избытке, эквивалентном количеству введенного монофункционального соединения. Иногда монофункциональные вещества добавляют в качестве так называемых регуляторов роста цепи с целью получения полимера с необходимой молекулярной массой.

На величину молекулярной массы полимера, получаемого по реакции поликонденсации, оказывает влияние также температура реакционной среды. Характер влияния температуры на молекулярную массу получаемого полимера определяется особенностями реализуемой реакции поликонденсации (эндо- или экзотермическая реакция).

Катализаторы, используемые в процессах поликонденсации, не влияют на величину молекулярной массы образующегося полимера, но ускоряют достижение положения равновесия.

3.2.3. Побочные процессы при поликонденсации

При поликонденсации обнаруживаются три типа побочных процессов:

- 1) циклизация;
- 2) сшивание;
- 3) деструкция.

Циклизация – процесс внутримолекулярного взаимодействия функциональных групп, входящих в состав молекул мономеров, димеров, *n*-меров и даже полимеров. Образующееся циклическое соединение не участвует в дальнейших реакциях поликонденсации (рис. 3.40).

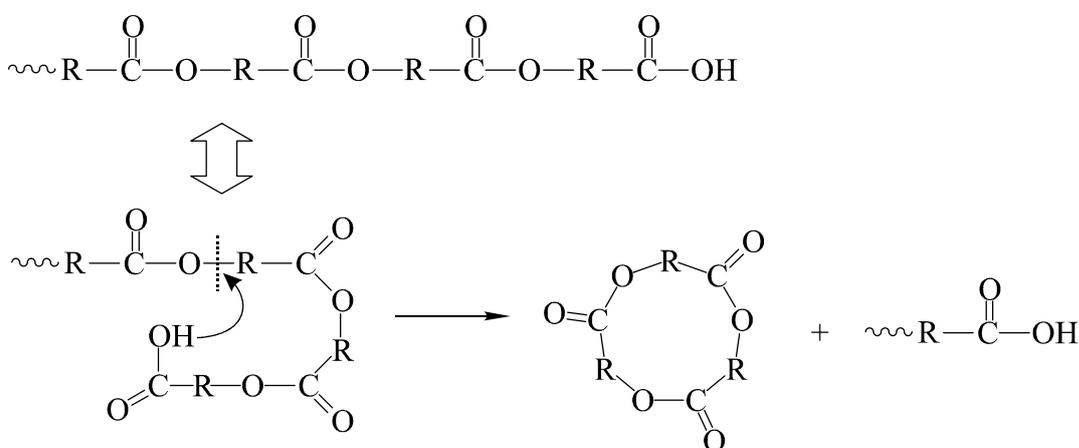


Рис. 3.40. Реакция циклизации, протекающая с участием оксикислот

В промышленных условиях осуществляются только те синтезы, при которых реакция циклизации минимизирована. Вероятность циклизации увеличивается, если в реакции участвуют разбавленные растворы веществ.

Сшивание – это образование поперечных химических связей, переход в неплавкое и нерастворимое состояние, и поэтому допустить сшивание в процессе синтеза нельзя. Сшивание представляет собой образование в условиях синтеза продукта пространственной структуры (сшитого продукта), который в дальнейшем невозможно переработать. Например, при взаимодействии терефталевой кислоты (ТФК) и глицерина (ГЛ) получается пространственный продукт (см. рис. 3.35 на с. 60).

Когда существует опасность сшивания, либо синтез обрывают на ранних стадиях, когда образовались только линейные продук-

ты, потому что реакционная способность функциональных групп несколько отличается, либо используют в качестве модификаторов монофункциональное соединение, участвующее в реакции с избыточными функциональными группами, уменьшающими эту функциональность до двух.

Процессы **деструкции** (разрыв химических связей в полимерной цепи) протекают под действием низкомолекулярных продуктов реакции, мономеров, концевых функциональных групп макромолекул, кислорода воздуха и т. д.

Процессов деструкции много. Рассмотрим реакции деструкции на примере сложных полиэфиров (рис. 3.41).

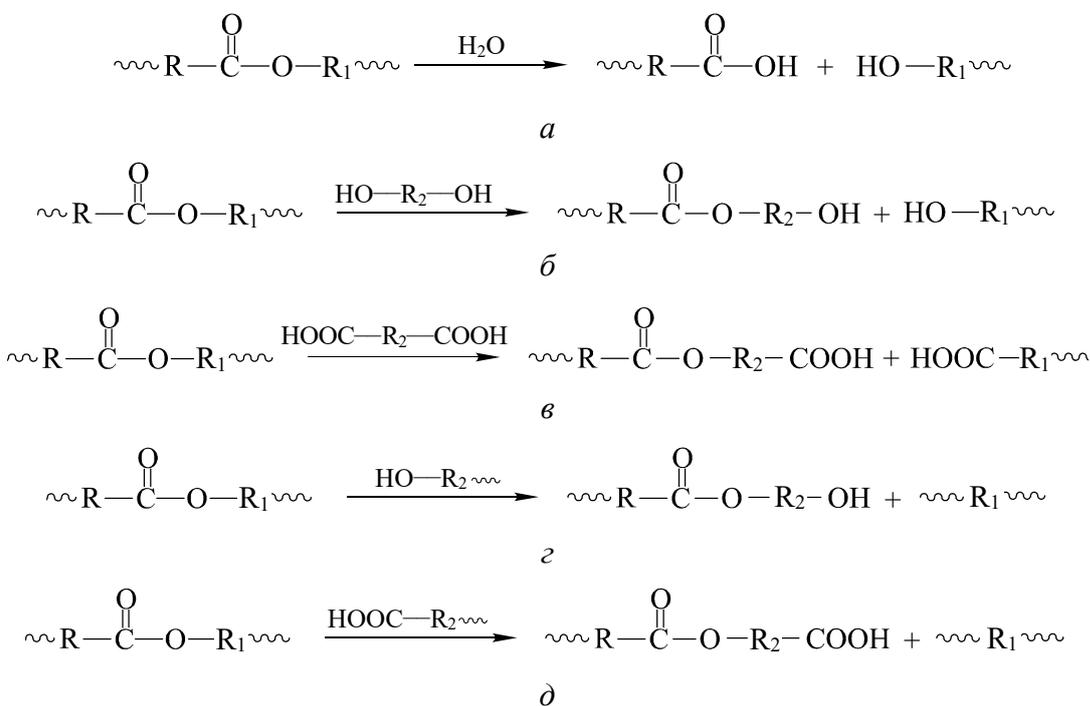


Рис. 3.41. Реакции деструкции полиэфира: гидролиз (а), алкоголиз (б) и ацидолиз (в) под действием исходных мономеров, а также алкоголиз (з) и ацидолиз (д) под действием концевых групп растущих макромолекул

Обменные реакции при равновесной поликонденсации протекают как с участием функциональных групп мономеров и олигомеров, так и по межцепному обмену. **Реакции межцепного обмена** осуществляются в том случае, когда рядом оказываются вновь образованные связи, а в нашем случае этот процесс представлен реакцией переэтерификации (рис. 3.42).

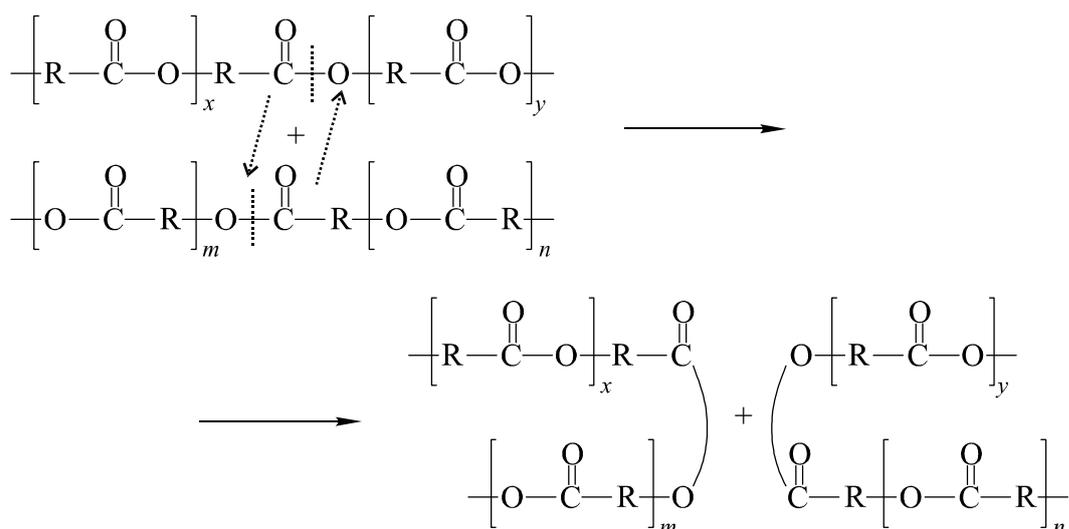


Рис. 3.42. Реакции межцепного обмена при равновесной поликонденсации

Если большинство процессов деструкции приводят к уменьшению молекулярной массы, то процессы межцепного обмена способствуют выравниванию молекулярной массы в продуктах реакции, в результате чего молекулярно-массовое распределение в материале становится более узким.

3.2.4. Способы проведения поликонденсации

Равновесная поликонденсация в лабораториях и промышленных условиях осуществляется следующими способами:

- в расплаве;
- в растворе;
- на границе раздела фаз;
- в твердой фазе.

Самым распространенным вариантом методов ступенчатого синтеза полимеров является **поликонденсация в расплаве**. Процесс проводится при температуре 200–280°C, что на 10–20°C выше температуры плавления образующегося полимера. Поскольку температурный режим реакции довольно жесткий, то во избежание окислительных процессов реакция осуществляется в среде инертного газа, чаще всего азота. Образующийся низкомолекулярный продукт реакции (воду, аммиак, хлороводород) удаляют из реакционной зоны с помощью вакуума, что способствует сдвигу равновесия в сторону образования продукта, который, кроме того, характеризуется более высокой молекулярной массой.

Преимуществами поликонденсации в расплаве являются:

- 1) относительно простая технологическая схема производства;
- 2) высокий выход полимера;
- 3) высокая степень чистоты получаемого продукта;
- 4) возможность использования полимера в виде расплава для формования волокон и пленок.

К недостаткам относятся:

- очень высокая температура процесса, что ограничивает число применяемых мономеров и получаемых полимеров (мономер и полимер должны выдерживать температуру синтеза и не разлагаться);
- сложное аппаратное оформление процесса (использование инертных газов, теплоносителей и т. д.).

Поликонденсация в растворе обычно проводится в достаточно мягких условиях, в среде органических растворителей при температурах ниже температуры их кипения. Выделяющийся низкомолекулярный продукт (например, вода) удаляется из реактора вместе с парами растворителя в виде так называемого азеотропа. Синтез проходит по двум вариантам:

- 1) полимер растворяется в применяемом растворителе, в результате получается лак, который может использоваться для производства волокон и пленок или для производства красок;
- 2) полимер выпадает в осадок, который отделяют, промывают и высушивают.

Среди преимуществ можно выделить:

- возможность получения полимера с высокой молекулярной массой и высокой температурой плавления;
- возможность использования более широкого круга мономеров (менее термостойкие исходные вещества);
- хорошая теплопередача – отсутствие местных перегревов;
- более мягкие условия синтеза.

Недостатками процесса являются:

- 1) более сложная технологическая схема, предполагающая выделение, отмывку и сушку полимера, поэтому во избежание побочных реакций (которые могут протекать в том числе с участием растворителя) необходимо тщательно очищать растворитель;
- 2) трудность выделения полимера (конечного продукта) и удаления из него остатков растворителя и осадителя;
- 3) усложнение процесса из-за использования органических растворителей, так как требует мер предосторожности (пожаро- и

взрывоопасность), защиты работающих и окружающей среды, а также предполагает проведение дополнительных стадий регенерации и очистки растворителя;

4) уменьшение эффективности использования объема реактора.

Иногда в качестве растворителя, в котором проходит процесс поликонденсации, используется вода (например, при получении фенолоальдегидных и аминоальдегидных смол).

Межфазная поликонденсация (поликонденсация на границе фаз) протекает на границе двух несмешивающихся жидкостей, реже – жидкости и газа. Межфазная поликонденсация – гетерогенный необратимый процесс, скорость которого лимитируется скоростью диффузии реагентов к поверхности раздела фаз. Наиболее подробно изучена поликонденсация на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей. Для проведения поликонденсации исходные реагенты растворяют отдельно в двух несмешивающихся жидкостях (фазах). При контакте приготовленных растворов на границе раздела фаз мгновенно образуется полимер. Для более полного контакта реагирующих соединений фазы обычно перемешивают. Это позволяет увеличить поверхность соприкосновения, обеспечить высокую скорость реакции и получить продукт высокой молекулярной массы. При синтезе, например, полиамидов или полиуретанов дихлорангидриды дикарбоновых кислот растворяют в хлороформе или четыреххлористом углероде, а диамин или гликоли – в воде. При контакте этих несмешивающихся растворов на границе их раздела образуется тонкая полимерная пленка, при удалении которой немедленно образуется новая пленка, поскольку реагенты снова становятся доступными. Таким образом, полимер может непрерывно удаляться из зоны реакции и процесс можно вести до полного исчерпания мономеров.

Межфазная поликонденсация имеет ряд достоинств, к числу которых можно отнести большие скорости процесса при низких температурах и атмосферном давлении, а также возможность получения высокоплавких полимеров. Однако применение этого способа ограничивается необходимостью использовать мономеры с высокой реакционной способностью и большие объемы растворов исходных реагентов, поскольку при межфазной поликонденсации применяются довольно разбавленные растворы.

Поликонденсация в твердой фазе осуществляется при температуре немного ниже температуры плавления полимера (на 10–20°C).

Низкомолекулярные побочные продукты реакции удаляются с помощью вакуумирования или потока азота. Данный способ широко используется при производстве полиамидов и сложных полиэфиров и позволяет получать полимеры с более высокой молекулярной массой и большей чистотой, чем полимеры, полученные через расплавы. Сырьем для твердофазной поликонденсации являются не исходные мономеры, а уже полученный из них с помощью поликонденсации в расплаве полимер, находящийся в виде гранул. Но только данный полимер имеет относительно небольшую молекулярную массу. В процессе твердофазной поликонденсации эта молекулярная масса повышается до более высоких значений, поэтому такие процессы часто называют *твердофазной дополиконденсацией*.

3.2.5. Неравновесная поликонденсация

Неравновесная поликонденсация реализуется при получении полиэфиров (рис. 3.43) или полиамидов (рис. 3.44) и идет при участии дихлорангидридов дикарбоновых кислот. Неравновесная поликонденсация характеризуется значительно более низкой энергией активации по сравнению с равновесной.

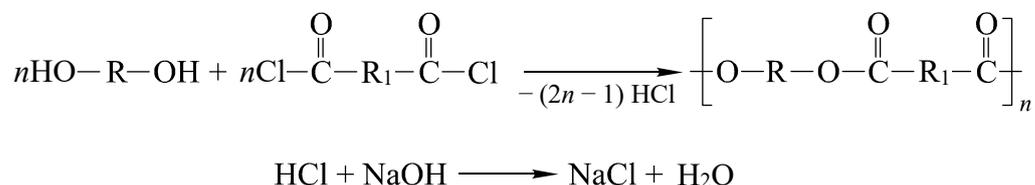


Рис. 3.43. Схема получения сложного полиэфира по реакции неравновесной поликонденсации

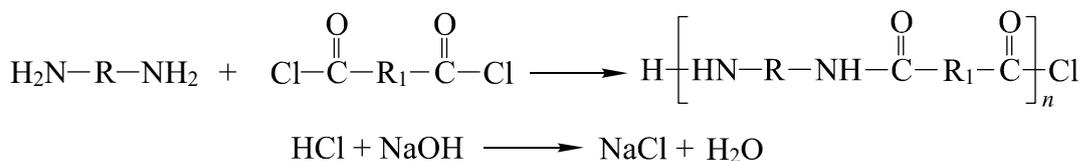


Рис. 3.44. Схема получения полиамида по реакции неравновесной поликонденсации

Неравновесная поликонденсация имеет целый ряд особенностей. Отличительным свойством неравновесной поликонденсации, протекающей при умеренных температурах с высокими скоростями,

является необратимость основной реакции. В отсутствие деструктивных процессов при таком процессе могут быть получены полимеры с молекулярной массой до 1 млн, что невозможно при равновесной поликонденсации. Процессы неравновесной поликонденсации могут быть реализованы в различных вариантах процесса:

- на границе раздела фаз жидкость – жидкость;
- на границе раздела фаз жидкость – газ;
- эмульсионная поликонденсация.

Неравновесная поликонденсация на границе раздела фаз жидкость – жидкость. Обязательным компонентом является дихлорангидрид дикарбоновой кислоты, который характеризуется повышенной реакционной способностью. Процесс с участием дихлорангидрида протекает при относительно низких температурах, чаще всего при комнатной. Контактуют два раствора: раствор гликоля или диамина в воде и раствор дихлорангидрида в органическом растворителе (рис. 3.45).

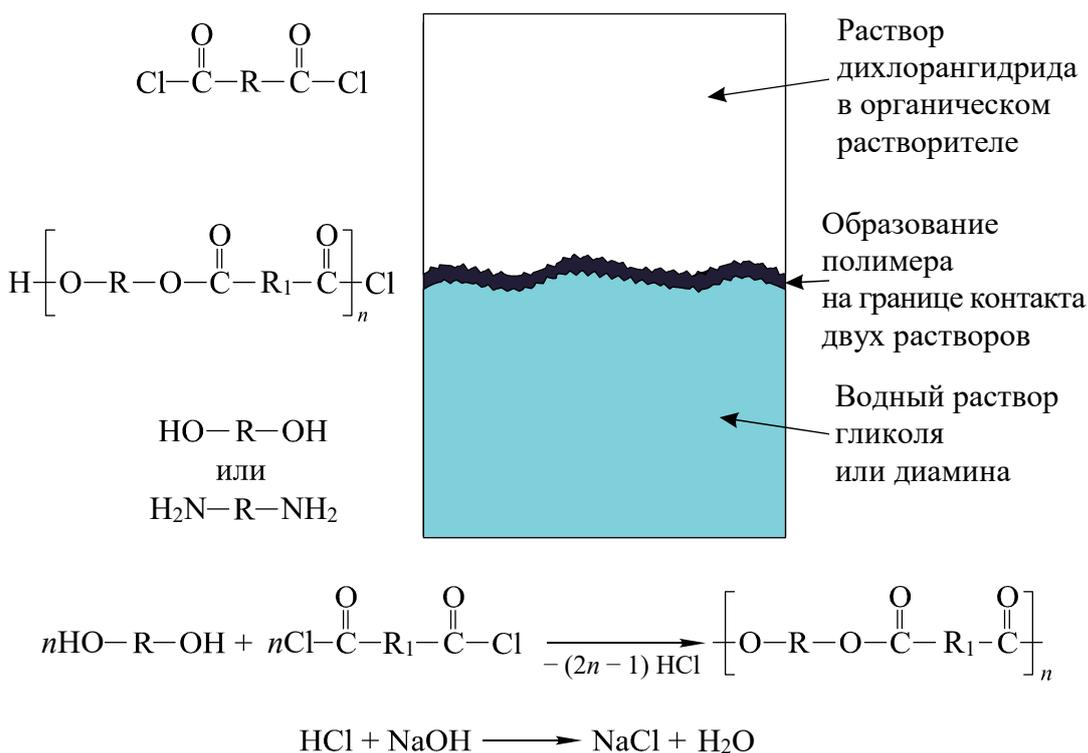


Рис. 3.45. Схема проведения процесса неравновесной поликонденсации на границе раздела фаз жидкость – жидкость

Образующийся при поликонденсации HCl (побочный низкомолекулярный продукт) уходит в водный раствор, где связывается щелочью (NaOH, KOH) или карбонатами (Na₂CO₃, K₂CO₃). В промышленных условиях осуществляется перемешивание реакционной смеси, поэтому получают полимер в виде хлопьев, которые оседают на дно реактора.

Поликонденсация на границе раздела фаз жидкость – жидкость имеет ряд особенностей:

1) молекулярная масса образующегося продукта не зависит от мольного соотношения исходных веществ, в отличие от равновесной поликонденсации;

2) молекулярная масса находится в зависимости от концентрации растворов, так как от этого зависит скорость диффузии веществ. Максимальная молекулярная масса достигается при использовании разбавленных растворов;

3) молекулярная масса полимера снижается при возрастании температуры (рис. 3.46), поскольку чем выше температура, тем быстрее протекает гидролиз хлорангидридных групп как в мономере, так и в растущих макромолекулах.

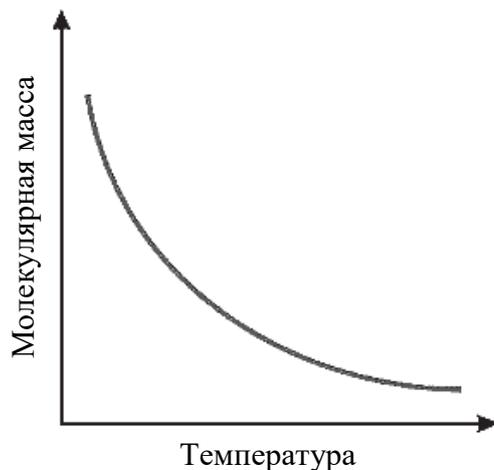


Рис. 3.46. Зависимость молекулярной массы полимера, полученного методом неравновесной поликонденсации на границе раздела фаз жидкость – жидкость, от температуры реакционной среды

При этом на концах растущих макромолекул образуются карбоксильные группы, которые не реагируют далее (рис. 3.47);

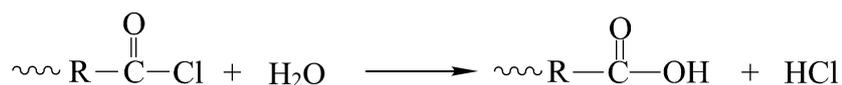


Рис. 3.47. Схема образования неактивных карбоксильных групп в результате гидролиза хлорангидридных групп

4) площадь поверхности раздела фаз влияет на скорость процесса и, соответственно, на выход полимерного вещества и на величины молекулярной массы полимера. Все эти характеристики возрастают с увеличением площади.

В данном случае поликонденсация нечувствительна к чистоте используемых веществ.

Поликонденсация на границе раздела фаз жидкость – газ. Этот вариант неравновесной поликонденсации применяется для получения таких продуктов, как поликарбонаты, полимочевины. При данной поликонденсации используются газообразные дихлор- или дифторангидриды кислот. Чаще всего применяется дифтор- и дихлорангидриды угольной и щавелевой кислот (например, фосген (дихлорангидрид угольной кислоты) (рис. 3.48, *а*) и дихлорангидрид щавелевой кислоты (рис. 3.48, *б*)).



Рис. 3.48. Мономеры, использующиеся при неравновесной поликонденсации на границе раздела фаз жидкость – газ:
а – фосген; *б* – дихлорангидрид щавелевой кислоты

Газообразный компонент (дихлорангидрид дикарбоновой кислоты) в виде паров обычно в разбавленном виде в смеси с инертным газом (азотом) барботируется через водный раствор диамина или гликоля (дифенола). Образующийся хлористый водород связывается акцептором, растворимым в воде. Необходимо, чтобы пропускаемый в виде газа реагент был по возможности нерастворим в водном растворе, так как в противном случае усиливается его гидролиз, что будет приводить к обрыву цепи. В зависимости от скорости потока газовой фазы реализуется пузырьковый или пенный режим течения.

При таком процессе полимер образуется практически сразу после попадания пузырька в водную фазу. Полимер обволакивает пленкой пузырек газа и постепенно проходит через слой жидкости. На выходе из жидкой фазы пленка разрушается.

Мономеры, применяемые при поликонденсации на границе раздела фаз жидкость – газ, должны отвечать следующим требованиям:

- быть высокореакционноспособными;
- мономеры из газовой фазы должны плохо растворяться в жидкой фазе;
- газообразные мономеры должны иметь значительное давление паров при температуре реакции;
- мономеры должны обладать высокой поверхностной активностью.

Особенностью процесса является то, что он протекает в условиях постоянного изменения соотношения содержания мономеров в реакционной среде (количество мономера в водном растворе постоянно уменьшается). На практике концентрацию мономера в водной фазе можно поддерживать на постоянном уровне за счет дозирования водного раствора с постоянной скоростью.

Поликонденсация в эмульсии. В данном случае реагирующие вещества находятся в одной органической фазе, в которой и реализуется основная реакция. Процесс протекает в двухфазных системах, в которых реакционной зоной является объем одной из фаз, вторая фаза – это так называемая зона нейтрализации.

Лимитирующей стадией при таком процессе является химическая реакция образования макромолекулы, поскольку процессы массопереноса и диффузии идут быстрее химической реакции. Несмотря на гетерогенность системы, поликонденсация протекает в одной из фаз как в растворе, поэтому даже небольшой избыток одного из мономеров приводит к снижению молекулярной массы.

К преимуществу эмульсионной поликонденсации относится резкое разграничение реакционного объема на зону реакции и зону нейтрализации, снижающее вероятность омыления дихлорангидрида, а также обеспечивающее сохранение в течение всего процесса в зоне реакции более стационарных условий, чем при проведении поликонденсации на границе раздела фаз.

3.2.6. Ступенчатая, или миграционная, полимеризация. Реакции полиприсоединения

При ступенчатой полимеризации рост цепи осуществляется за счет миграции атомов от одной молекулы к другой, поэтому процесс и называют миграционным. Здесь так же, как и в цепных реакциях, не отмечается выделения низкомолекулярного продукта, но, в отличие от цепной реакции, рост полимерных цепей происходит за счет постепенного (ступенчатого) присоединения молекул мономера друг к другу с образованием промежуточных, вполне устойчивых соединений – ди-, три-, тетра-, пента-, гексамеров и т. д. При ступенчатой полимеризации состав повторяющегося звена полностью идентичен составу мономеров (как и при полимеризации).

Примером реакций миграционной полимеризации является получение полиуретанов (рис. 3.49).

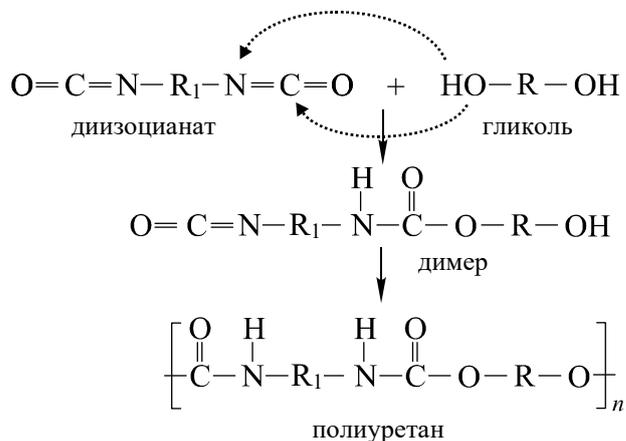


Рис. 3.49. Схема получения полиуретана методом ступенчатой полимеризации

Если функциональность веществ, участвующих в реакциях полиприсоединения, равна двум, то в результате процесса получается линейный продукт. Если функциональность веществ больше двух, то при синтезе получают сшитые полимеры (как и в случае трехмерной поликонденсации). Реакция полиприсоединения осуществляется по закономерностям равновесной поликонденсации, а поэтому избыток любого из компонентов приводит к падению молекулярной массы полимера (см. рис. 3.39 на с. 65). Молекулярная масса полимера при таком процессе, как и при поликонденсации, с течением времени постепенно увеличивается.

3.3. Химические реакции полимеров

3.3.1. Классификация химических реакций полимеров

Химические превращения полимеров включают самые разнообразные химические реакции, в результате которых происходит изменение химического строения или степени полимеризации макромолекул. Способность полимеров к химическим превращениям и взаимодействиям определяется природой связей, образующих основную и боковые цепочки макромолекул, а также наличием в их составе тех или иных функциональных групп.

Существует классификация химических реакций полимеров, в основу которой положен характер изменения молекулярной массы:

1) *полимераналогичные превращения* – молекулярная масса остается практически неизменной. Это реакции внутримолекулярного отщепления и циклизации. Реакции в этом случае осуществляются в боковых или основных цепях макромолекул, но не приводят к изменению их длины;

2) *процессы сшивания* – молекулярная масса увеличивается. Это реакции сшивания отдельных макромолекул друг с другом с образованием разветвленной сетчатой структуры (например, получение привитых сополимеров и блок-сополимеров);

3) *процессы деструкции* – молекулярная масса уменьшается. Это процессы, сопровождающиеся разрывом макромолекул под действием различных факторов (нагрев, облучение) или химических реагентов.

3.3.2. Полимераналогичные превращения

Полимераналогичные превращения – это химические реакции входящих в состав элементарного звена функциональных групп с низкомолекулярными соединениями, протекающие без разрыва химических связей в макромолекуле и не приводящие к изменению строения ее скелета. В результате полимераналогичных превращений из основного полимера получают его полимер-аналог.

Можно выделить следующие основные направления использования полимераналогичных реакций:

– для химической модификации полимеров с целью устранения каких-либо нежелательных свойств и придания им новых свойств

Поливиниловый спирт не может быть получен из собственного мономера (винилового спирта) в результате его полимеризации. Попытки сделать это приводят к изомеризации мономера в альдегид (рис. 3.52).

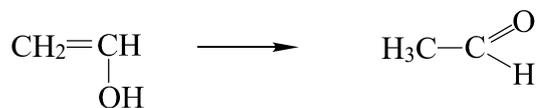


Рис. 3.52. Реакция изомеризации винилового спирта в уксусный альдегид

Осуществляя реакцию полимераналогичного превращения, можно получить ПВС из ПВА. На первой стадии из мономера (винилацетата) получают основной полимер – ПВА (рис. 3.53, *а*), а затем из основного полимера по реакции гидролиза получают полимер-аналог – ПВС (рис. 3.53, *б*) и как побочный продукт – уксусную кислоту. Из образованного ПВС можно получить другие полимер-аналоги, например поливинилбутираль.

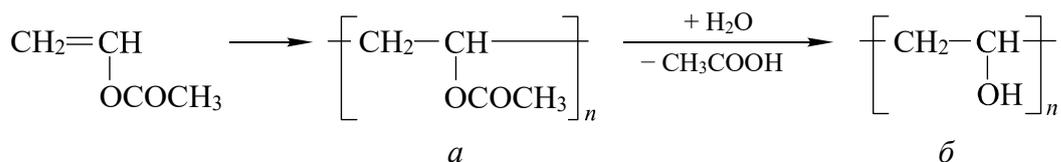


Рис. 3.53. Схема получения поливинилацетата (ПВА) (*а*), основного полимер-аналога – поливинилового спирта (ПВС) (*б*)

Реакции полимераналогичных превращений следует осуществлять в возможно более мягких условиях, при максимально низкой температуре, в среде инертного газа, чтобы исключить возможность окислительных процессов, процессов деструкции.

3.3.3. Процессы сшивания

Процессы структурирования (сшивания), или переход линейной структуры полимера в пространственную, – это результат межмолекулярных реакций, т. е. взаимодействия макромолекул друг с другом. Процессы сшивания имеют очень важное значение и очень часто реализуются при переработке ряда полимеров, реакционноспособных олигомеров, каучуков и пленкообразующих веществ

в изделия. Называются эти процессы по-разному: вулканизация (для каучуков при получении резины), отверждение (для смол), мостикообразование, структурирование, высыхание (для лаков). Именно процессы сшивания позволяют обеспечить формоустойчивость изделий из ряда полимеров.

Процессы сшивания относятся к группам макромолекулярных реакций. Эти процессы очень широко применяются в технологии ВМС, потому что они дают возможность получать:

1) изделия, характеризующиеся повышенной прочностью и термостойкостью, поскольку между макромолекулами возникают поперечные связи, удерживающие их друг с другом;

2) устойчивые к действию органических растворителей и повышенных температур лаковые покрытия, потому что при сшивании полимер переходит в неплавкое нерастворимое состояние;

3) прочные и устойчивые к нагреванию клеевые соединения.

Существуют следующие способы получения полимеров с сетчатой структурой:

– наиболее простой вариант создания полимерной сетки – это химическая реакция между функциональными группами, принадлежащими различным макромолекулам. Например, взаимодействие сополимеров винилового спирта с полиакриловой кислотой, в результате чего образуется поперечная сложноэфирная связь (рис. 3.54), или реакции, происходящие при отверждении резольных смол (рис. 3.55);

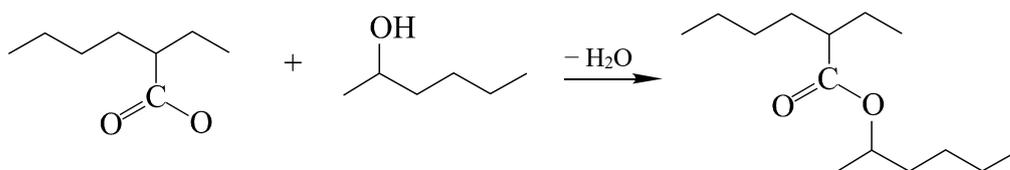


Рис. 3.54. Получение сшитой структуры в результате взаимодействия различных функциональных групп, входящих в состав разных полимеров

– введение в полимеры в определенном процентном отношении специальных добавок – отвердителей для осуществления процесса сшивания. Например, холодное отверждение эпоксидных смол осуществляется при комнатной температуре при помощи диаминов (рис. 3.56);

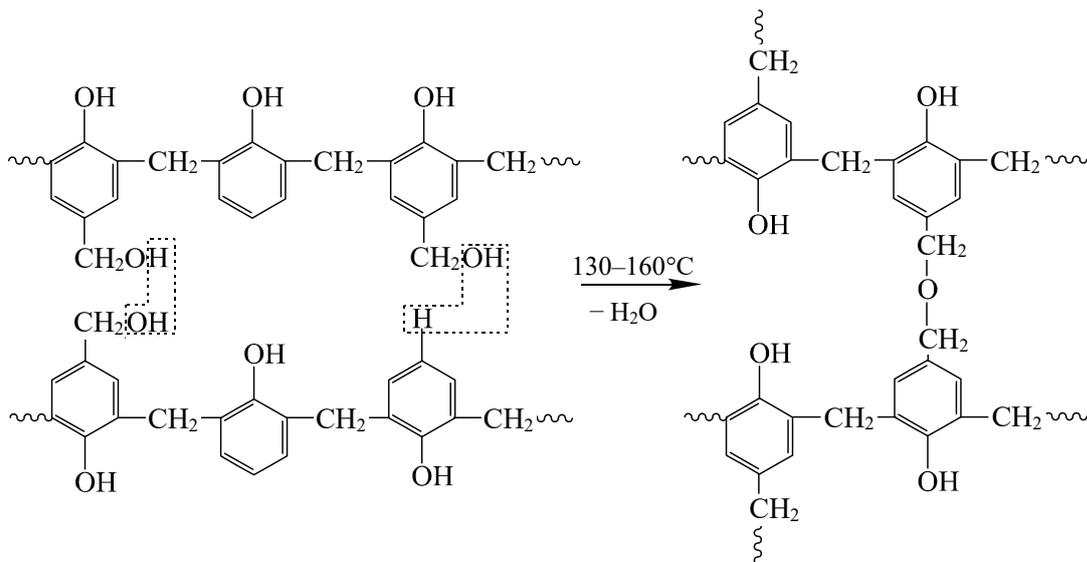


Рис. 3.55. Схема отверждения (сшивки) реакционноспособного фенолформальдегидного олигомера

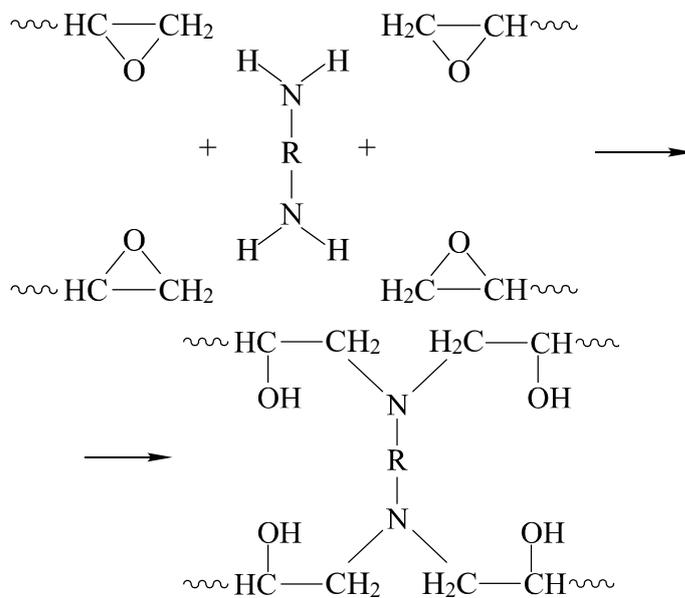


Рис. 3.56. Схема холодного отверждения реакционноспособной эпоксидной смолы

– осуществление радиационного и пероксидного сшивания по радикальному механизму. При радиационном сшивании под действием излучения в полимере образуются свободные радикалы, которые рекомбинируют, формируя сшивки между макромолекулами (рис. 3.57).

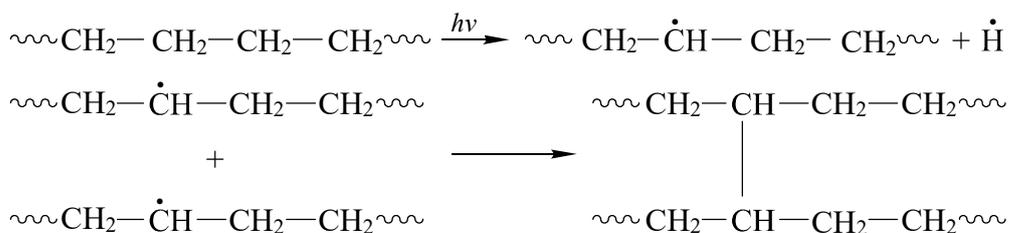


Рис. 3.57. Схема радиационной сшивки полиэтилена

Сшитый полиэтилен отличается повышенной термостойкостью, химической стабильностью, более высокой прочностью и жесткостью.

Аналогично осуществляются процессы сшивания, инициированные пероксидами и гидропероксидами. В случае каучуков это называется пероксидной вулканизацией. На первой стадии происходит разложение пероксида с образованием радикалов, а затем идет непосредственно процесс сшивки (рис. 3.58);

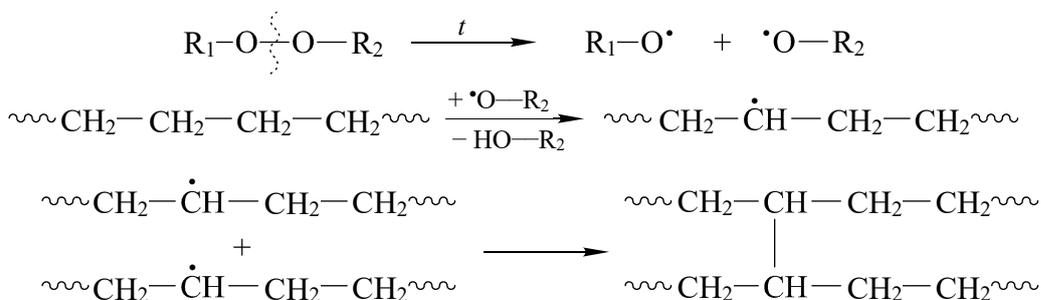


Рис. 3.58. Схема процесса сшивки каучука под действием свободного радикала

– механизм сополимеризации ненасыщенного полимера и низкомолекулярной добавки, содержащей кратные связи (виниловый мономер, чаще всего стирол или метилметакрилат). Это характерно, например, для процессов сшивания ненасыщенных полиэфирных смол. Поликонденсацией малеинового ангидрида и гликоля получают смолу – ненасыщенный полиэфир, содержащий в составе основной цепи двойные связи (рис. 3.59).

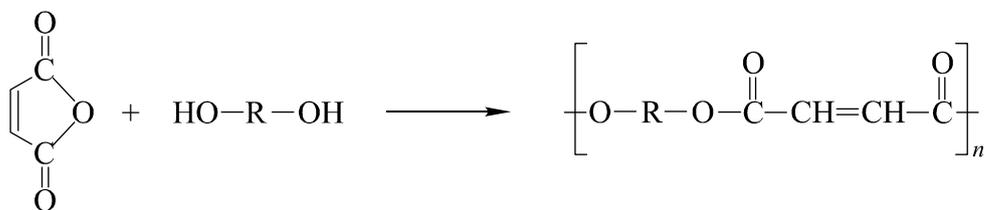


Рис. 3.59. Схема получения ненасыщенного полиэфира из малеинового ангидрида и гликоля

Далее полученный ненасыщенный полиэфир растворяют в стироле (или метилметакрилате). При добавлении в такую смесь инициатора радикальной полимеризации происходит сшивание макромолекул полиэфира макромолекулами полистирола или полиметилметакрилата (рис. 3.60).

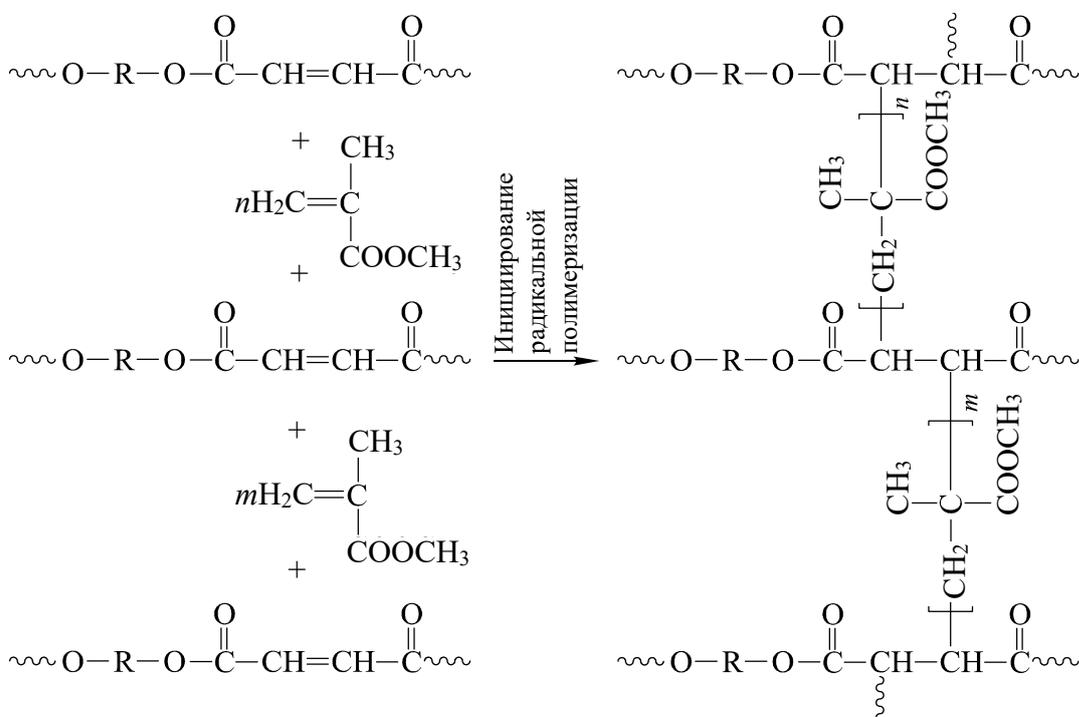


Рис. 3.60. Схема сшивания ненасыщенного полиэфира молекулами полиметилметакрилата по механизму радикальной сополимеризации

Обычно такими полиэфирными смолами пропитывают стеклоткани и ткани из углеродного волокна (карбон), помещенные в специальную форму. После отверждения получают готовые изделия, обладающие высокой прочностью, химической стойкостью, водо- и атмосферостойкостью (трубы, корпуса лодок, элементы кузова автомобилей и т. д.).

3.3.4. Процессы деструкции

В процессе эксплуатации и переработки полимерные материалы подвергаются комбинированному воздействию различных факторов: тепла, света, кислорода воздуха, радиации, действию химических реагентов, микроорганизмов и механических сил. При этом осуществляются самые разнообразные физические и химические

процессы, разрушающие исходный полимер и приводящие к ухудшению его эксплуатационных свойств: теряется эластичность, снижается механическая прочность, появляется хрупкость материала, повышается его жесткость, ухудшаются диэлектрические свойства, изменяется цвет, гладкая поверхность становится шероховатой. Эти изменения свойств полимеров во времени называются *старением*. Наиболее часто ухудшение свойств полимеров бывает обусловлено разрывом химических связей в основной цепи макромолекулы и снижением их молекулярной массы.

Деструкция полимера – это постепенное разрушение основной цепи макромолекулы на все меньшие и меньшие фрагменты. В результате деструкции уменьшается молекулярная масса полимера, изменяется его строение, а также физические и механические свойства; сокращаются сроки эксплуатации полимерных материалов. Следовательно, процессы деструкции при химических превращениях, переработке и эксплуатации изделий являются нежелательными. Однако в некоторых случаях процессы деструкции полимеров осуществляются преднамеренно:

1) для частичного снижения молекулярной массы полимера с целью облегчения переработки полимеров (например, пластикация каучука);

2) утилизации полимерных отходов и получения вторичного мономерного сырья. Так, в ряде случаев при термической деструкции полимеров можно получить ~90–95% мономера в результате деполимеризации макромолекул;

3) получения ценных низкомолекулярных веществ из природных полимеров (например, получение аминокислот из белков, глюкозы из крахмала).

Распад макромолекул происходит по различным механизмам, зависящим от строения полимера и факторов, вызывающих их разрушение. Наряду с деструкцией, протекающей случайным образом (полимерная цепочка разрывается беспорядочно, на различных участках), может происходить и деполимеризация – последовательное отщепление звеньев мономера, начинающееся с концов макромолекулы, при этом образуется исходный мономер.

В зависимости от природы агента, вызывающего разрыв полимерной цепи, различают три больших типа процессов деструкции:

– химическая деструкция, которая осуществляется под действием химических веществ (вода, кислоты, щелочи, спирты,

кислород, озон и др.) и делится на окислительную и гидролитическую деструкцию;

– физическая деструкция, которая происходит под влиянием физических воздействий (температура, свет, излучение, механические воздействия) и делится на механическую, фотохимическую, термическую, радиационную деструкцию;

– биологическая деструкция, протекающая под действием бактерий, ферментов, микроорганизмов, грибов.

3.3.4.1. Химическая деструкция

Химическая деструкция наиболее характерна для гетероцепных полимеров. При этом она протекает избирательно с разрывом связи углерод – гетероатом. Связь углерод – углерод устойчива к действию большинства химических реагентов, поэтому предельные карбоцепные полимеры (полиэтилен, полипропилен) обычно в меньшей степени склонны к химической деструкции (например, в полиэтиленовых емкостях хранят концентрированную серную кислоту, концентрированные щелочи). Деструкция карбоцепных полимеров возможна только в очень жестких условиях (высокая температура, присутствие сильных окислителей) или при наличии боковых групп, снижающих прочность связи в основной цепи полимера (полистирол, полиметилметакрилат).

Наиболее распространенный случай – это гидролиз полимеров. *Гидролиз* – это расщепление макромолекул полимеров при взаимодействии с водой. Катализаторами гидролиза являются кислоты и щелочи, особенно концентрированные. Гидролиз некоторых ВМС ускоряется в присутствии природных биокатализаторов – ферментов. Склонность к гидролизу определяется природой функциональных групп и связей в полимере. При гидролизе связей основной цепи уменьшается молекулярная масса полимера. Из гетероцепных полимеров особенно легко гидролизуются сложные и простые полиэфиры, полиамиды (см. рис. 3.41, а на с. 67).

Алкоголиз – это расщепление полимеров под действием спиртов. Характерен для полисахаридов и сложных полиэфиров (см. рис. 3.41, б).

Ацидолиз – деструкция под действием безводных кислот (см. рис. 3.41, в).

Аминолиз – деструкция под действием аминов, *аммонолиз* – деструкция под действием аммиака. Аминолизу и аммонолизу

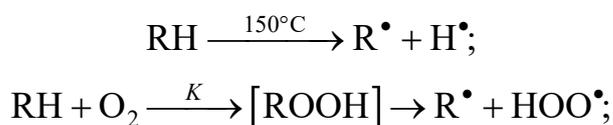
подвергаются полиамиды, сложные полиэфиры (реакции аминолита и аммонолиза схожи с гидролизом).

Окислительная деструкция протекает менее избирательно, чем другие виды химической деструкции. Она характерна как для гетероцепных, так и карбоцепных полимеров. Отсутствие избирательности в этом процессе объясняется тем, что окисление происходит с участием свободных радикалов.

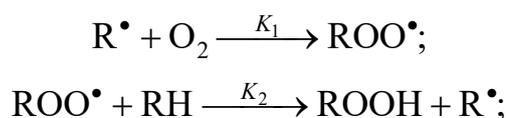
Химическая природа и структура полимера оказывают существенное влияние на процесс окисления. Так, ненасыщенные ВМС (например, каучуки) окисляются быстрее, чем насыщенные и ароматические полимеры. Полимеры сшитой структуры менее подвержены окислительной деструкции, чем линейные и разветвленные.

Чаще всего реализуется термоокислительная деструкция полимеров, которая протекает по механизму цепных реакций с вырожденными разветвлениями и включает следующие сложные элементарные стадии:

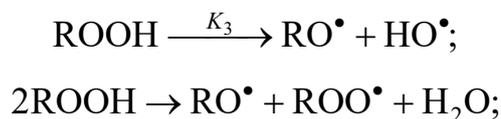
1) зарождение цепи, или инициирование, которое состоит в образовании алкильных и алкенильных нестабильных радикалов макромолекул:



2) развитие (или рост) реакционной цепи, которое состоит в образовании сравнительно стабильного пероксидного радикала ROO^\bullet и устойчивого гидропероксида:



3) разветвление цепи:



4) обрыв цепи:



Спецификой действия озона является то, что особенно сильно озон действует на полимерные образцы, которые находятся в растянутом состоянии. Такое явление объясняется тем, что под действием механических напряжений уменьшается потенциальный барьер разрыва связи (рис. 3.63).

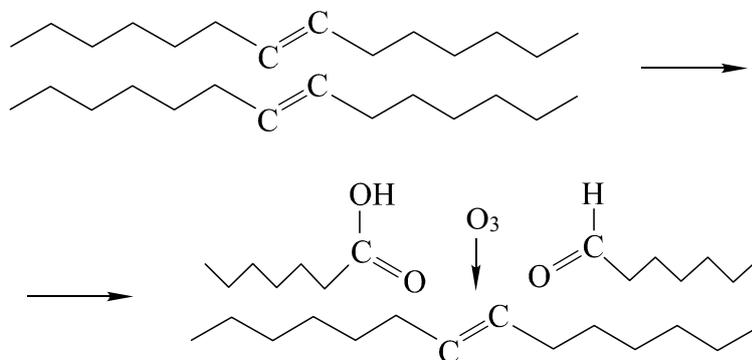


Рис. 3.63. Схема деструкции каучуков, находящихся в растянутом состоянии, под действием озона

Для уменьшения воздействия озона на полимеры используют особо стойкие полимеры определенного состава, структуры и низкой ненасыщенности, так как при этом не требуется каких-либо дополнительных средств защиты.

3.3.4.2. Физическая деструкция

Деструкция полимеров под действием физических факторов не имеет избирательного характера. Она происходит и в гетероцепных, и в карбоцепных полимерах. Конечным продуктом являются полимеры с более низкой молекулярной массой. При деструкции под влиянием физических факторов протекают свободнорадикальные реакции, которые могут приводить как к разложению, так и к структурированию (сшиванию) полимеров.

Термическая деструкция (термолиз) – один из наиболее распространенных видов деструкции полимеров. В зависимости от строения макромолекул разрушение связей при нагревании может происходить как случайным образом, т. е. на любом участке макромолекулы, так и по механизму деполимеризации с образованием исходного мономера.

Устойчивость к нагреванию, скорость термического распада и характер образующихся продуктов зависят от химического строения полимеров. Первой стадией процесса является образование

макрорадикалов (реакция, обратная рекомбинации, когда из одной макромолекулы в результате разрыва образуются два радикала). В зависимости от строения звеньев макрорадикал либо деполимеризуется (при этом образуется новый, более короткий радикал), либо вовлекается в реакции передачи цепи на полимер. В последнем случае может происходить также разветвление макромолекул, вплоть до образования сшитых структур. Деполимеризация наблюдается тогда, когда прочность связи с замещающими атомами или группами в макромолекуле выше прочности связи в основной цепи полимера. Например, в политетрафторэтилене (тефлоне) передача цепи на полимер маловероятна вследствие высокой прочности связи C–F в сравнении с прочностью связи C–C, поэтому единственным продуктом термического распада является мономер – тетрафторэтилен (рис. 3.64).

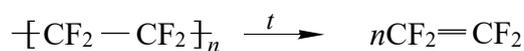


Рис. 3.64. Схема реакции деполимеризации политетрафторэтилена (ПТФЭ)

Стойкость полимера к термической деструкции определяется его термостойкостью. Это способность сохранять химическое строение при высоких температурах. Но часто важна не та температура, при которой начинается заметное разложение полимерного материала, а та, при которой полимер может длительно эксплуатироваться без изменения формы и физико-механических характеристик (теплостойкость). Полимер может не разлагаться при очень высокой температуре, не изменяться химически, но при этом будет мягким и текучим, в этом случае он не представляет интереса как конструкционный материал.

Термическая деструкция полимерных материалов в процессе переработки и эксплуатации почти всегда сопровождается окислением. Разрушение полимера при одновременном воздействии на него температуры и кислорода (термоокислительная деструкция) вызывает интенсивное изменение его свойств.

Механическая деструкция (механокрекинг) наблюдается в тех случаях, когда механическая нагрузка локализуется на отдельных химических связях и оказывается больше, чем энергия этой химической связи. В процессе механической переработки (экструзия, вальцевание) полимеров или их смесей с наполнителями

возникают большие внутренние механические напряжения, которые могут привести к разрыву макромолекул. То же наблюдается и при эксплуатации полимерных материалов под действием механических нагрузок. Разрыв макромолекул приводит к образованию макрорадикалов, способных в дальнейшем инициировать различные химические реакции в полимерах. В отличие от деструкции под действием высокой температуры или излучения, механическая деструкция не затрагивает боковые группы и атомы в макромолекуле.

Вероятность механической деструкции полимера определяется рядом факторов:

- физическое состояние полимера. Выше вероятность деструкции в том случае, когда полимер находится в стеклообразном состоянии; менее вероятна механическая деструкция полимера в том случае, если он находится в высокоэластическом состоянии; еще менее вероятна механодеструкция полимера, находящегося в вязкотекучем состоянии;

- химическая природа полимера (характер составного звена), которая определяет межмолекулярное взаимодействие. Например, в ряду полиолефинов (полиэтилен, полипропилен, полиизобутилен) вероятность механической деструкции уменьшается в связи с их низкой полярностью;

- строение (структура) макромолекулы. Разветвленные макромолекулы деструктируют легче, чем линейные. Например, линейные каучуки СКД и СКАД не деструктируют при обработке на вальцах, в отличие от полидиенов разветвленной структуры, которые при таких же условиях подвергаются пластикации;

- конформация цепи. Более жесткие макромолекулы деструктируют сильнее, чем гибкоцепные (эластичные). Вследствие этого при понижении температуры возрастает склонность к деструкции;

- фазовое состояние полимера (надмолекулярная структура полимера). Кристаллические полимеры легче подвергаются механической деструкции, чем аморфные полимеры.

Образованные макрорадикалы могут также подвергаться рекомбинации, в результате чего происходит частичная сшивка полимера. Однако основным процессом при таких условиях является все же деструкция, которая сопровождается уменьшением молекулярной массы полимера.

Механическая деструкция полимеров происходит не только при дроблении, измельчении полимеров, но и при воздействии ультразвука, высокого давления, ударных циклических нагрузок.

Механохимические превращения используются для направленного изменения свойств полимеров (пластикация каучуков, размол при получении бумаги), получения новых полимерных материалов (ударопрочный полистирол), восстановления пространственных структур (регенерация вулканизатов).

Фотохимическая деструкция полимеров (фотолиз) инициируется действием света. В естественных условиях фотодеструкцию полимеров вызывают солнечные лучи. Фотохимические изменения в веществе вызывает только та часть падающего света, которая им поглощается (закон Гротгуса – Дрейпера).

Наиболее активное действие на полимеры оказывает свет с короткой длиной волны менее 400 нм (ультрафиолет). Химические связи С–С и изолированные двойные связи не поглощают свет с длиной волны более 190 нм, поэтому в карбоцепных полимерах под действием света с такой длиной волны возбуждаются и отщепляются боковые группы, а чаще всего атом водорода, при этом образуется макрорадикал (рис. 3.65).

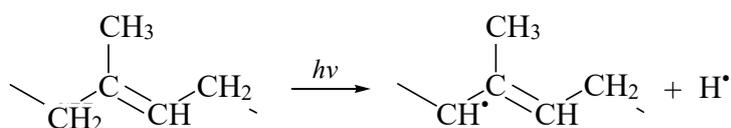


Рис. 3.65. Схема образования свободного радикала из макромолекулы при фотолизе

Образовавшиеся радикалы водорода и полимерные радикалы участвуют в новых процессах образования радикалов и их рекомбинации. В результате протекания под действием света цепных радикальных реакций может изменяться молекулярная масса, ММР, строение макромолекул и свойства полимерных материалов. При действии света может происходить не только деструкция, но и образование доли сшитого сетчатого полимера, что приводит к уменьшению его прозрачности или помутнению.

При облучении материала действие света ограничивается реакциями только на поверхности образца материала. Особенно легко разрушаются под действием ультрафиолета тонкие пленки из полимеров. В большинстве случаев фотохимическая деструкция

сопровождается дополнительным гидролизом под действием влаги и окислением под действием кислорода воздуха, что обуславливает сложный характер фотодеструкции. В присутствии кислорода резко возрастает скорость фотодеструкции, которая сопровождается изменением цвета, разрушением поверхности, ухудшением механических и других свойств изделий из полимеров. Увеличение интенсивности светового потока ускоряет реакции фотодеструкции, что наблюдается при эксплуатации полимеров в южных районах или в горах.

Радиационная деструкция (радиолиз) протекает под действием излучений высоких энергий – рентгеновские и γ -лучи, потоки нейтронов, протонов, фотонов, α -частиц, быстрых электронов. Энергия этих излучений значительно превышает энергии химических связей, поэтому такие излучения способны легко разрывать любые химические связи. При действии излучений высоких энергий на полимер происходит разрыв связей основной цепи, отрыв замещающих групп, увеличение ненасыщенности молекулярных цепей, сшивание и прочие реакции. Но регулируя интенсивность излучения, можно изменять свойства полимера в нужном направлении (например, сшивать, переводить в неплавкое, нерастворимое состояние). Такая реакция находит практическое применение при изготовлении оболочек кабеля, труб горячего водоснабжения из полиэтилена, поскольку облученный полиэтилен характеризуется более высокой термостойкостью, прочностью и химической стойкостью.

3.3.4.3. Биологическая деструкция (биодеструкция)

Биологическая деструкция (биодеструкция) приводит к разрушению полимеров под действием микроорганизмов (грибков, бактерий, плесени и т. д.). Биодеструкция полимерных материалов связана с ферментами, вырабатываемыми микроорганизмами. Ферменты вызывают в полимерах гидролитические и окислительные реакции и ускоряют деструкцию макромолекул в сотни, тысячи и миллионы раз.

Биоразложению подвергаются как природные полимеры (текстиль, кожа, древесина, бумага и др.), так и синтетические материалы (пластмассы, каучуки, резина и др.). Устойчивость полимерных материалов к биодеструкции обусловлена главным образом их химическим составом, структурой и свойствами макромолекул.

Наиболее быстро разрушаются материалы, в состав которых входят питательные для микроорганизмов вещества: древесина, растительные масла, ткани из растительных волокон и т. д. Микробы способны полностью деформировать и разрушить такие материалы. Синтетические карбоцепные полимеры (полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, фторопласты и др.) являются достаточно стойкими к биодegradации. Это объясняется тем, что не существует микроорганизмов, выделяющих вещества для их ферментативного разложения.

Биодеструкция очень важна для окружающей среды, так как это единственный способ самоочищения природы от полимерных отходов. Ежегодно возрастает потребление полимеров для производства тары и упаковки, а также других бытовых изделий разового пользования, что создает проблему «полимерного мусора». Поэтому в настоящее время особое внимание уделяется разработке и использованию так называемых «биоразлагаемых» полимеров, которые легко перерабатываются микроорганизмами.

3.3.4.4. Старение и стабилизация полимеров

Старение полимеров представляет собой совокупность необратимых изменений, происходящих в цепи полимера, приводящих к потере эксплуатационных свойств полимерного изделия. Процессы, протекающие при старении полимеров, определяются в основном их структурой и устойчивостью связей, образующих основную цепь, а также видом боковых групп макромолекул. Чаще всего старение связано с распадом макромолекулярных цепей, приводящим к образованию значительного количества низкомолекулярных фракций, что ведет к снижению средней молекулярной массы и расширению молекулярно-массового распределения.

Скорость химической реакции деструкции существенно уменьшается в том случае, если затрудняется доступ реагента в полимер и снижается скорость его диффузии в нем. Это достигается за счет уменьшения поверхности контакта, повышения плотности упаковки макромолекул и плотности полимерной сетки.

Существуют также специальные приемы, которые позволяют затормозить процессы деструкции или направить их по менее опасному направлению. Промышленным путем защиты полимеров от старения и стабилизации свойств изделий из них во времени является введение в полимеры специальных добавок – *стабилизаторов*.

Этот прием называется *стабилизацией* полимеров. При этом специальная добавка не должна существенно влиять на физико-механические характеристики материала, а ее содержание должно колебаться от долей процента до нескольких процентов, что позволяет защитить полимер от того или иного вида деструкции. Стабилизация полимеров позволяет продлить время жизни полимерных изделий и увеличить срок их эксплуатации, снизить количество отходов, затраты на их производство и переработку, положительно повлиять на экологическую обстановку.

Стабилизаторы, подавляющие развитие реакций деструкции, называются ингибиторами. Ингибитор – это вещество, распадающееся с образованием радикала. Эффективность такого стабилизатора тем больше, чем меньше активность в развитии цепных реакций и больше устойчивость во времени подобного радикала.

Все используемые стабилизаторы делятся на следующие группы:

- 1) антиоксиданты (от действия кислорода воздуха);
- 2) антиозонанты (от действия озона);
- 3) фотостабилизаторы или светостабилизаторы (от действия УФ-излучения);
- 4) термостабилизаторы (от действия повышенных температур);
- 5) антирады (от действия излучения с высокой энергией);
- 6) противоутомители (от механического воздействия).

Все эти добавки имеют свой механизм действия и вводятся в различных количествах.

Для замедления процесса окисления в полимерные материалы добавляются антиоксиданты, которые представляют собой вещества различных классов: ароматические амины, алкилфенолы, тиоэфиры, эфиры фосфористой кислоты и другие вещества.

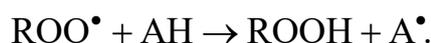
Процесс окисления, как следует из его механизма, может ингибироваться следующими способами:

– введение ингибиторов, обрывающих цепи по реакции с алкильными радикалами (тогда в RO_2^{\bullet} будет превращаться только часть радикалов R^{\bullet}). К таким ингибиторам относятся хиноны, нитроксильные (стабильные) радикалы, молекулы иода и др. Поскольку молекула O_2 очень быстро реагирует с алкильными радикалами, то такие ингибиторы достаточно эффективными становятся только в условиях недостатка кислорода;

– использование ингибиторов, разрушающих гидропероксиды (это снизит концентрацию радикалов R^\bullet и RO_2^\bullet в углеводороде), – сульфидов, дисульфидов, эфиров фосфористой кислоты и др.;

– введение ингибиторов, обрывающих цепи по реакции с пероксидными радикалами (тогда снизится скорость образования $ROOH$ и скорость генерирования радикалов), – фенолов, ароматических аминов и др.

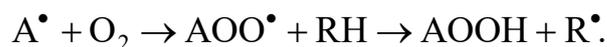
Добавление в окисляющийся углеводород таких соединений вызывает появление реакций, замедляющих процесс окисления. Основная реакция представлена ниже:



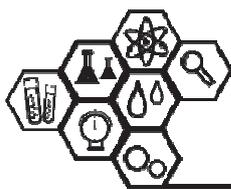
Защитное действие стабилизатора будет определяться стабильностью радикала A^\bullet , который будет в дальнейшем реагировать с другими свободными радикалами, возникающими при окислении полимеров, с образованием неактивных продуктов:



Таким образом, задерживается окисление или взаимодействие со стабильными молекулами с образованием новых радикалов, которые будут осуществлять передачу цепи и, соответственно, ускорять окисление:



Несмотря на то, что старение полимеров вызывается главным образом действием кислорода, единого универсального стабилизатора нет. В зависимости от назначения изделий, условий эксплуатации применяют различные стабилизаторы и их смеси.



ФИЗИКА ПОЛИМЕРОВ

Целью физики полимеров является установление количественных корреляций и зависимостей между химическим строением полимера (конфигурацией макромолекулы), формой макромолекулы (конформацией), надмолекулярной структурой и комплексом эксплуатационных свойств этого полимерного материала.

4.1. Конформация и гибкость цепей полимеров

Линейные и слабо разветвленные молекулы полимеров могут принимать вытянутую форму или изменять ее: изгибаться, сворачиваться, принимать форму сферических частиц – глобул. При этом молекулы полимеров с высокой степенью разветвленности уже имеют форму глобул.

Изменение формы макромолекул под влиянием теплового движения (или под действием внешнего поля), не сопровождающееся разрывом химических связей, называют **конформационным превращением**, сами же новые формы молекулы – **конформациями**.

Способность к изменению конформации цепи определяет важнейшее свойство макромолекул – их гибкость. **Гибкость цепи** – это способность макромолекулы принимать множество конформаций в результате внутреннего вращения отдельных участков молекул вокруг множества простых связей.

Гибкость полимерной цепи связана не с изменением валентных углов или расстояний между составляющими ее атомами, а со способностью атомов или атомных групп вращаться вокруг соединяющих их химических связей (рис. 4.1).

Это вращение несвободно, так как положение каждого последующего звена в основной цепи оказывается зависимым от поло-

жения предыдущего. Такая заторможенность вращения приводит к тому, что непрерывно меняется потенциальная энергия макромолекулы и каждому ее значению отвечает определенная форма макромолекулы. Энергию, необходимую для перехода молекулы из положения с минимальным запасом потенциальной энергии в положение с максимальным ее значением, называют *потенциальным барьером внутреннего вращения*.

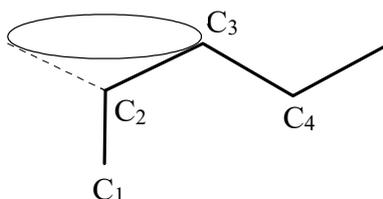


Рис. 4.1. Вращение вокруг последовательных связей в цепи с фиксированными валентными углами

Из-за своей гибкости макромолекулы могут иметь различную форму – конформации. Существуют две крайние (идеальные) конформации цепи макромолекулы:

- 1) конформация жесткой палочки, или вытянутого зигзага (рис. 4.2, *a*);
- 2) конформация плотно свернутого клубка (глобула) (рис. 4.2, *б*).

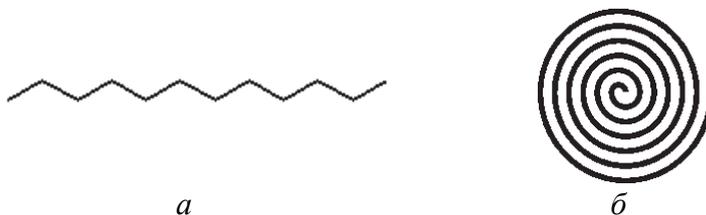


Рис. 4.2. Предельные конформации макромолекул:
a – конформация жесткой палочки, или вытянутого зигзага;
б – конформация свернутого клубка (глобулярная конформация)

На практике вероятность пребывания макромолекулы в конформации вытянутого зигзага и плотного клубка равна нулю. Наиболее вероятными конформациями цепи макромолекул полимера являются конформации «рыхлого клубка».

Для полимерных молекул также существуют складчатая (ламеллярная) конформация цепи (рис. 4.3, *a*), свойственная для

многих кристаллических полимеров; спиралеобразная (спиральная) конформация цепи (рис. 4.3, б), характерная для белков и нуклеиновых кислот, и др.

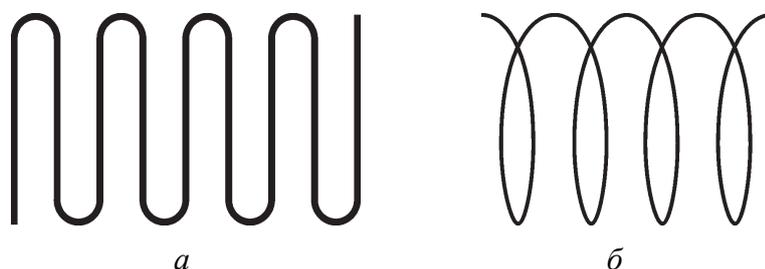


Рис. 4.3. Складчатая (а) и спиралеобразная (б) конформации макромолекул

4.1.1. Тепловое движение в полимерах

Молекулы и атомы в веществе находятся в непрерывном беспорядочном (хаотичном) движении, которое называется *тепловым движением*. В твердых телах тепловое движение частиц заключается в колебаниях атомов и их групп около положения равновесия. При этом структурные единицы всегда остаются на одном и том же месте. В жидкостях движение заключается в колебаниях молекул около положения равновесия с частыми переключениями из одного положения равновесия в другое. Тепловое движение в газах – это хаотичное поступательное перемещение молекул.

В полимерах невозможно тепловое движение, характерное для газов, так как энергия, необходимая для отрыва макромолекулы от основной группы макромолекул, крайне велика и значительно превышает энергию химических связей. Следовательно, деструкция полимера происходит намного раньше, чем его испарение. В полимерах может наблюдаться тепловое движение, характерное для твердых тел и жидкостей.

Вследствие больших размеров макромолекул полимеров и их гибкости в полимерных веществах реализуется особый вариант теплового движения – с помощью сегментов цепи. *Сегмент* – это минимальный участок цепи, положение которого может быть изменено при неизменном положении соседних участков цепи (рис. 4.4). Таким образом макромолекула полимера перемещается не целиком и сразу, а частями.



Рис. 4.4. Подвижность сегментов макромолекул

Величина сегмента – это усредненная характеристика полимера, которая является количественной мерой гибкости (или жесткости) макромолекулы. Различают гибко- и жесткоцепные полимеры. В идеально *гибкоцепном полимере* длина сегмента равна длине составного звена. Но в реальных гибкоцепных системах величина сегмента составляет несколько десятков составных звеньев. В *жесткоцепных полимерах* величина сегмента приближается к длине макромолекулы.

4.1.2. Факторы, влияющие на гибкость макромолекулы

Ниже приведены основные факторы, определяющие гибкость полимерных молекул:

– *химическая природа полимера* (характер внутри- и межмолекулярных взаимодействий) и связанная с ней величина потенциального барьера внутреннего вращения, который необходимо преодолеть для вращения вокруг одинарной связи углерод – углерод. Наиболее гибкоцепными являются полимеры, не содержащие заместителей или содержащие малополярные группировки. Наличие полярных заместителей и возможность образования водородных связей увеличивают потенциальный барьер внутреннего вращения. Полимеры, в макромолекулах которых присутствуют такие заместители, являются жесткоцепными. Одним из наиболее жесткоцепных полимеров считается целлюлоза, содержащая гидроксильные группы в составных звеньях, которые обеспечивают образование водородных связей и высокое значение энергии потенциального барьера внутреннего вращения;

– *величина молекулярной массы полимера*. Чем длиннее макромолекула (т. е. чем выше молекулярная масса), тем больше гибкость цепи. Это определяется большим значением соотношения продольных размеров к поперечным и возможностью создания большого количества конформаций полимерной молекулой;

– *наличие громоздких заместителей*. Если в состав макромолекулы входят громоздкие заместители, то такой полимер будет жесткоцепным, потому что наличие такого заместителя тормозит повороты вокруг углерод-углеродных связей. Например, полистирол является жесткоцепным полимером, но сополимер стирола с бутадиеном (бутадиен-стирольный каучук, СКС-30) будет менять гибкость цепи в зависимости от содержания в сополимере стирольных единиц;

– *наличие поперечных химических связей*. Если между макромолекулами существуют химические связи в небольшом количестве и между узлами сшивок находится несколько сегментов, то это практически не сказывается на гибкости, так как сегменты остаются подвижными. Если поперечных связей достаточно много и расстояние между сшивками сопоставимо с размером сегмента, то полимер становится жестким. Например, резины с содержанием серы 2–3% такие же эластичные, как и невулканизованный каучук, в то время как эбонит (около 30% серы) является жестким;

– *температура*. С возрастанием температуры кинетическая подвижность участков цепей увеличивается (повышается кинетическая энергия макромолекул), и, хотя величина потенциального барьера вращения не изменяется, гибкость цепи возрастает;

– *скорость внешнего воздействия* существенно влияет на кинетическую гибкость и на величину кинетического сегмента. Для перехода из одной равновесной конформации в другую необходимо определенное время, и в том случае, если воздействие производится в течение достаточно продолжительного периода времени, превышающего время перехода из одной конформации в другую, такие конформационные превращения могут осуществляться относительно свободно. В случае же очень быстрой деформации величина кинетического сегмента будет соизмерима с термодинамической длиной макромолекулы, а поэтому при таких условиях даже термодинамически гибкая макромолекула будет вести себя как жесткая цепочка;

– *введение пластификаторов* в полимер уменьшает величину межмолекулярного взаимодействия за счет экранирования полярных групп или увеличения межмолекулярного расстояния, что, в свою очередь, приводит к повышению кинетической гибкости макромолекул и снижению температуры стеклования полимера.

4.2. Надмолекулярная структура полимеров

4.2.1. Агрегатные и фазовые состояния полимеров

Агрегатные состояния (твердые, жидкие, газообразные) отличаются друг от друга характером движения частиц (ионов, атомов, молекул) и плотностью их упаковки. Полимеры могут находиться только в двух агрегатных состояниях – твердом и жидком.

Фазовые состояния вещества различаются упорядоченностью в расположении частиц и термодинамическими свойствами, не зависящими от массы, при наличии границ раздела между фазами. Для полимерных веществ характерны только два фазовых состояния – аморфное и кристаллическое. Отличительной особенностью аморфных полимеров является так называемый ближний порядок, когда упорядоченность в веществе распространяется на небольшие расстояния, соизмеримые с размерами макромолекул. Для кристаллических полимеров характерен дальний порядок, когда упорядоченность в расположении отдельных элементов системы наблюдается во всем объеме вещества.

Исходя из соотношения сил внутри- и межмолекулярного взаимодействия, а также в зависимости от того, в каких условиях находится полимер (в растворе, расплаве, твердой фазе), можно наблюдать как единичные макромолекулы (в разбавленных растворах), так и агрегаты или ассоциаты, включающие от десятков до сотен и тысяч макромолекул. Такие агрегаты и получили название надмолекулярных структур полимера.

4.2.2. Надмолекулярная структура аморфных и кристаллических полимеров

В аморфных полимерах нет полной хаотичности в расположении макромолекул. Ближний неустойчивый порядок у полимеров более совершенен, чем у аморфных низкомолекулярных веществ. Аморфные полимеры – самые упорядоченные из аморфных веществ: у них возникают элементы надмолекулярной структуры с довольно высокой степенью упорядоченности, которой недостаточно для образования трехмерной кристаллической решетки.

В аморфных полимерах могут образовываться следующие элементы надмолекулярной структуры:

1) *глобулы* – гибкие цепи линейных полимеров, свернутые в шарообразные частицы. При изменении условий макромолекулы могут разворачиваться и образовывать другие структуры, например пачки. Глобулярную структуру имеют фенолформальдегидные, эпоксидные, силиконовые и другие смолы. Размеры глобул порядка 10–1000 Å;

2) *пачки* – удлиненные агрегаты, образованные из жесткоцепных молекул, которые укладываются параллельно друг другу и концом к концу. Один и тот же полимер в зависимости от условий может образовать либо глобулы, либо пачки;

3) *фибриллы* – образования нитевидной формы из параллельно расположенных макромолекул. Поперечные размеры фибрилл порядка 30–500 Å, а протяженность их до 2 мкм. Механическое вытягивание способствует образованию фибриллярных элементов больших размеров;

4) *более сложные элементы*, которые возникают в результате слияния и перестройки ранее образовавшихся структур. Например, «полосатые структуры» в каучуках, дендриты, «суперкристаллы» (монодисперсные глобулы, уложенные по типу плотной упаковки шаров) и др.

В настоящее время считают, что для гибких аморфных полимеров характерно существование неупорядоченных областей из перепутанных макромолекул и упорядоченных микрообластей – структурных микроблоков (доменов) с глобулярной, складчатой и параллельной укладкой участков макромолекул (рис. 4.5).

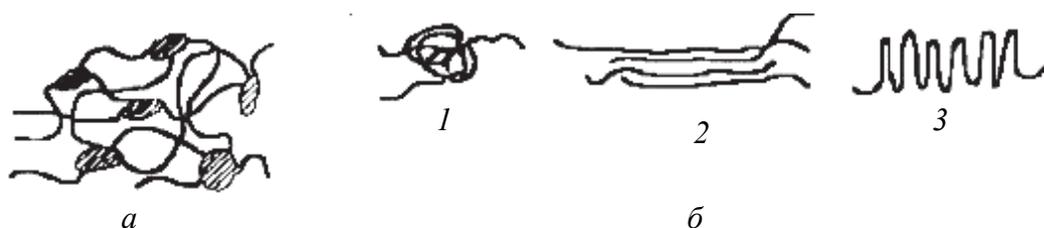


Рис. 4.5. Структура аморфных полимеров:

a – общая структура (сетка); *б* – микроблоки:

1 – глобулярный; *2* – из параллельных макромолекул; *3* – складчатый

Микроблоки служат узлами молекулярной сетки (аналогично химическим узлам в сетчатых полимерах), они постоянно разрушаются в одних местах и образуются в других. В современной теории надмолекулярной структуры полимеров микроблоки из

параллельно уложенных макромолекул и складчатые рассматривают как кластеры – области с более или менее плотной упаковкой упорядоченных макромолекул. Отдельные макромолекулы проходят через ряд кластеров, связывая их друг с другом. Кластеры представляют собой переходный тип структуры от аморфной к кристаллической. Процесс упорядочения макромолекул происходит постепенно с образованием все более сложных и более упорядоченных структур.

Полимерный кристалл, как и низкомолекулярный, характеризуется дальним порядком расположения повторяющихся структурных единиц. При кристаллизации полимеров часто реализуется ламеллярный механизм кристаллизации, при котором основу кристаллической фазы составляют участки макромолекул, находящихся в складчатых конформациях (рис. 4.6, *а*). В трехмерном пространстве макромолекулы не только складываются таким образом, но и образуют пачки сложенных цепочек, называемые ламеллами (рис. 4.6, *б*). Очень часто часть макромолекул находится внутри ламелл (в кристалле), а часть – вне ламелл (в неупорядоченной аморфной области) (рис. 4.6, *в*). Большинство кристаллических полимеров не являются на 100% кристаллическими. Степень кристалличности типичных полимеров обычно колеблется от 10 до 90%.

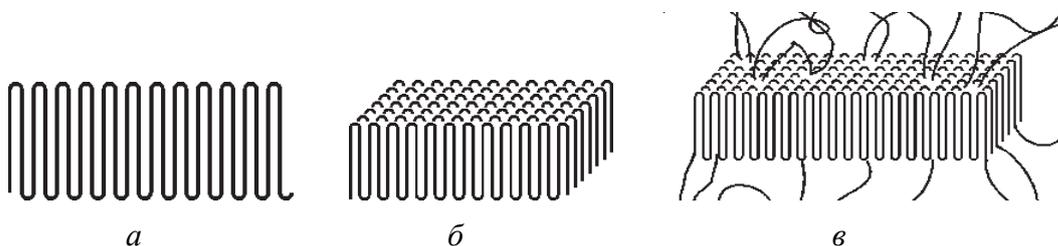


Рис. 4.6. Схемы возможного расположения макромолекул:
а – сложенная молекула с прямыми участками небольшой длины;
б – несколько сложенных молекул, образующих ламеллу (идеальный случай);
в – строение реальной ламеллы

Наиболее распространенными видами кристаллических структур являются кристаллиты, монокристаллы, фибриллы, сферолинты, структуры типа «шиш-кебаб» (шашлычная структура).

Кристаллит – наименьшее кристаллическое образование с единой ориентацией кристаллографических осей. Поскольку длина молекулы полимера превышает максимальные размеры

кристаллита, то при его образовании макромолекулы многократно складываются, образуя складчатые конформации.

Монокристалл построен обычно из элементарных ячеек и так же, как и кристаллит, характеризуется единой ориентацией кристаллографических осей. В некоторых природных полимерах монокристаллы создаются из отдельных глобул, расположенных в узлах кристаллической решетки.

Фибриллой называют структуру, представляющую собой агрегат параллельно упакованных цепей. Длина фибриллы намного больше ее поперечного сечения. Примером полимера с такой структурой может служить целлюлоза.

Сферолиты являются одним из наиболее часто встречающихся видов надмолекулярных структур (рис. 4.7). Они представляют собой поликристаллические структуры, обладающие симметрией относительно центра, из которого и начинается рост этой структуры. Сферолиты формируются лучами (фибриллами), которые состоят из кристаллических и аморфных участков. Размер сферолитов находится в пределах 10–500 мкм.

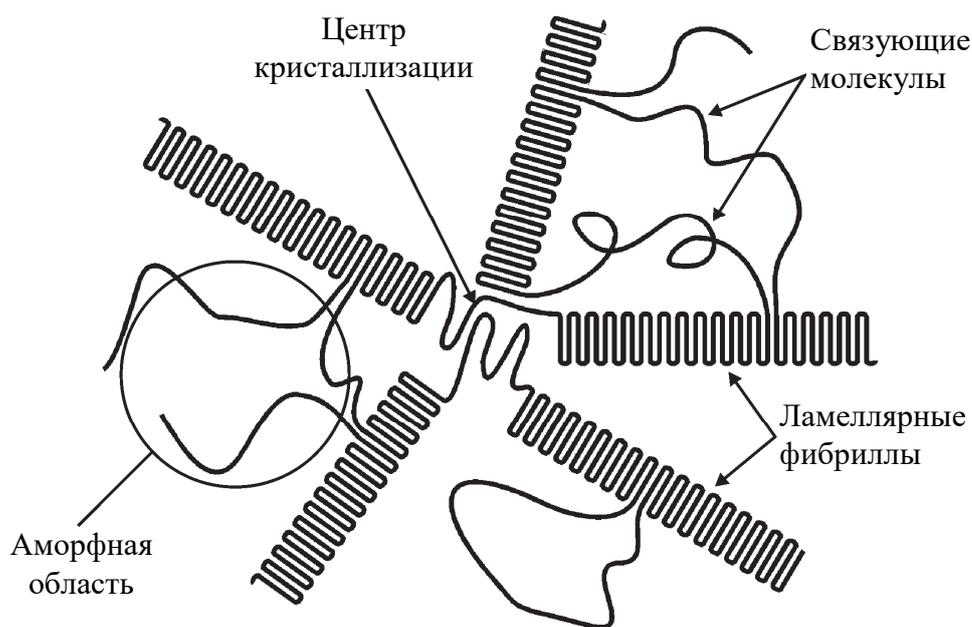


Рис. 4.7. Сферолит и его основные элементы

Между кристаллическими ламеллами существуют области, в которых упорядоченность макромолекул отсутствует (аморфная фаза). При этом единичная макромолекула может быть частично

расположена в кристаллической ламелле, а частично – в аморфной области. Некоторые макромолекулы начинаются в одной ламелле, пересекают аморфную область, а потом присоединяются к другой ламелле. Такие молекулы называются связующими (стягивающими). При кристаллизации полимеров в обычных условиях происходит соприкосновение границ сферолитов. Поэтому на самом деле сферолиты имеют форму «усеченной» сферы.

Особым видом надмолекулярных образований, где соединяются фибриллярные кристаллы и ламеллярные структуры, являются *шашлычные структуры*, или *структуры типа «шши-кебаб»*.

Рассмотрим, почему одни полимеры высококристалличны, а другие – высокоаморфны. Здесь играют роль два фактора: строение макромолекул и межмолекулярные силы.

Структура макромолекулы весьма сильно влияет на кристалличность полимерного материала. Если макромолекула упорядочена и регулярна, то она будет легко упаковываться в кристаллы, и наоборот. Это хорошо иллюстрируется на примере атактического (рис. 4.8, *а*) и синдиотактического (рис. 4.8, *б*) полистиролов.

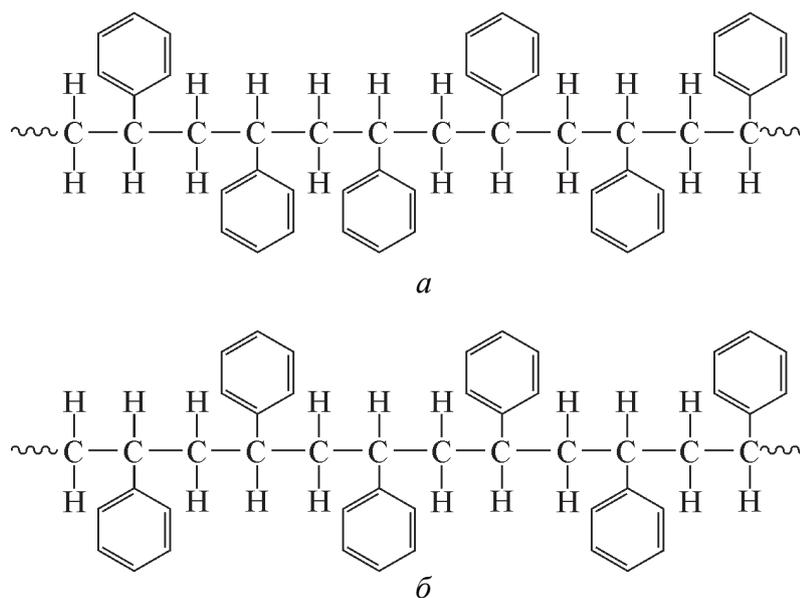


Рис. 4.8. Атактический (*а*) и синдиотактический (*б*) полистиролы

Молекулы синдиотактического полистирола имеют стереорегулярную структуру, поэтому они могут упаковываться в плотную упорядоченную кристаллическую структуру. Молекулы стереонерегулярного атактического полистирола не способны

плотно прижиматься друг к другу, поэтому данный тип полистирола аморфен.

Другим хорошим примером влияния строения макромолекул на кристалличность полимерного материала является полиэтилен. Он может быть как кристаллическим, так и аморфным. Линейный полиэтилен (ПЭНД) почти на 100% кристалличен. Но разветвленная разновидность полиэтилена (ПЭВД) не может упаковываться так же хорошо, как линейная, поэтому она в высокой степени аморфна.

Межмолекулярные силы могут способствовать образованию кристаллов в полимере. Хорошим примером этому являются полиамиды. В полиамиде-6,6 кислород карбонильной группы и атом водорода, связанный с азотом амидной группы, притягиваются друг к другу. Они образуют довольно сильную водородную связь, которая и скрепляет макромолекулы (или фрагменты одной и той же макромолекулы) между собой. Это способствует формированию кристаллических структур.

4.3. Деформация полимеров

Деформация полимеров – это изменение формы или объема полимера под действием внешней силы. Деформация материала обуславливается перемещением макромолекул или агрегатов в массе материала.

Выделяют несколько типов деформации: упругую, высокоэластическую и пластическую (необратимую).

Упругая деформация связана со способностью материала полностью восстанавливать исходную форму сразу же после снятия нагрузки и описывается законом Гука.

Высокоэластическая деформация характерна только для полимеров с высокой гибкостью макромолекул, в которых конформационные переходы могут происходить достаточно легко. Аналогичную природу имеет вынужденная высокоэластическая деформация. Такая деформация проявляется у полимеров в твердом, стеклообразном состоянии и происходит при быстрых конформационных превращениях под действием больших по величине механических нагрузок. Она отличается от пластической деформации, поскольку при нагреве до температуры стеклования или при

набухании полимера она полностью ликвидируется, и полимерный образец снова принимает исходную форму.

Пластическая деформация обуславливается необратимым перемещением макромолекул или их агрегатов.

4.3.1. Физические состояния полимеров

В соответствии с различными типами деформации у полимеров наблюдаются три физических состояния:

- стеклообразное;
- высокоэластическое;
- вязкотекучее.

Эти состояния различаются подвижностью отдельных элементов макромолекулы или макромолекулы в целом. Полимер при нагревании переходит из одного физического состояния в другое. Лучше всего физическое состояние полимеров иллюстрируется с помощью так называемой термомеханической кривой (рис. 4.9), которая отражает зависимость деформации от температуры при постоянно действующей нагрузке, времени действия нагрузки и скорости нагрева образца.

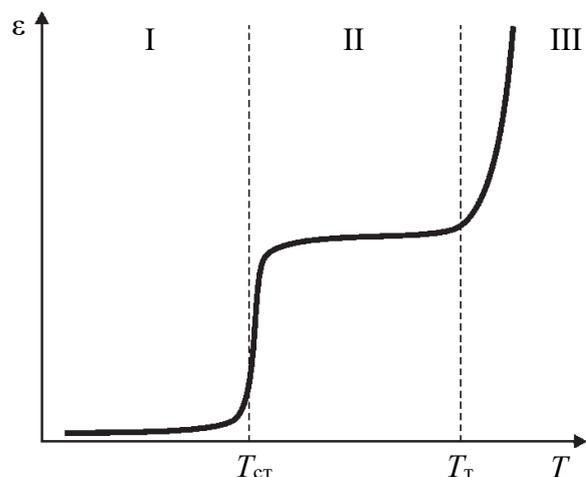


Рис. 4.9. Типичный вид термомеханической кривой, характерной для аморфных полимеров:
 T – температура; ε – относительное удлинение;
 $T_{ст}$ – температура стеклования полимера;
 T_t – температура текучести;
I – стеклообразное состояние полимера;
II – высокоэластическое состояние полимера;
III – вязкотекучее состояние полимера

До температуры стеклования полимер находится в стеклообразном состоянии, ведет себя как жесткое тело, характеризуется большим модулем упругости. Для этого состояния свойственны очень небольшие деформации (доли процента), которые подчиняются закону Гука. В этом состоянии подвижны атомы и их группы, которые совершают колебания около центра равновесия. Возможны также деформации химических связей и валентных углов.

Между температурой стеклования ($T_{ст}$) и температурой текучести (T_T) полимер находится в высокоэластическом состоянии, которое характеризуется большими по величине обратимыми деформациями (иногда до сотен процентов) и меньшим модулем упругости. В этом состоянии подвижны сегменты макромолекул.

За температурой текучести полимер находится в вязкотекучем состоянии и течет как вязкая жидкость. В этой области обнаруживаются большие по величине необратимые пластические деформации (материал течет), обусловленные необратимыми перемещениями макромолекул друг относительно друга. В таких условиях проявляется подвижность макромолекул в целом, что устанавливается по изменению положения центра тяжести макромолекул.

Термомеханическая кривая полимера позволяет определить температурные области переработки полимеров и эксплуатации изделий из них. Перерабатывают полимеры в вязкотекучем или высокоэластическом состоянии вблизи температуры текучести. Эксплуатируются изделия из полимеров чаще всего в стеклообразном или высокоэластическом состоянии.

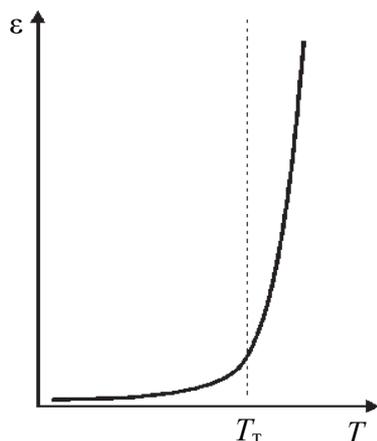


Рис. 4.10. Типичный вид термомеханической кривой, характерной для олигомеров:
 T — температура; ε — относительное удлинение;
 T_T — температура текучести

Не всегда аморфные полимеры имеют все три перечисленных состояния. Высокоэластическое состояние отсутствует у олигомеров, и они из стеклообразного состояния сразу переходят в вязкотекучее (рис. 4.10).

У полимеров может отсутствовать и способность к течению, такая кривая характерна для сшитых полимеров (рис. 4.11).

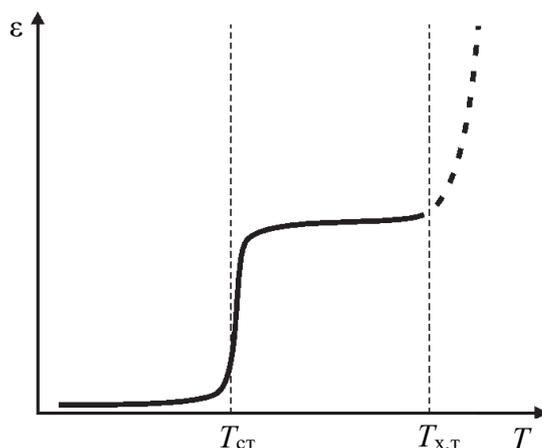


Рис. 4.11. Типичный вид термомеханической кривой, характерной для сшитых полимеров:
 T – температура; ε – относительное удлинение;
 $T_{ст}$ – температура стеклования полимера;
 $T_{х.т}$ – температура химического течения, когда разрушаются поперечные химические связи между макромолекулами

Температура химического течения – это температурные условия, при которых происходят процессы деструкции полимера и разрушаются поперечные связи, соединяющие отдельные цепочки каучуков в единую трехмерную структуру. Участок на кривой термомеханического анализа от $T_{ст}$ до $T_{х.т}$ – это участок химического течения полимера, связанный с частичной деструкцией межмолекулярных сшивок (для древесины $T_{х.т} = 220^{\circ}\text{C}$).

Имеются случаи, когда полимер находится только в стеклообразном состоянии (целлюлоза, полиакрилонитрил). В данных условиях температура стеклования имеет слишком высокое значение, превышающее значение температуры деструкции материала.

Рассмотрим термомеханические кривые для полимеров гомологического ряда (рис. 4.12). Первый представитель ряда – олигомерный продукт с малой длиной макромолекул, поэтому на кривой I

отсутствует область высокоэластичности, полимер из стеклообразного состояния переходит сразу в вязкотекучее состояние. Образцы 2–4 характеризуются различными температурами текучести, но общей температурой стеклования. Чем выше молекулярная масса, тем больше молекулярно-массовое взаимодействие будет развиваться в материале, тем при более высокой температуре полимер будет переходить в вязкотекучее состояние и тем шире будет плато высокоэластичности на кривой.

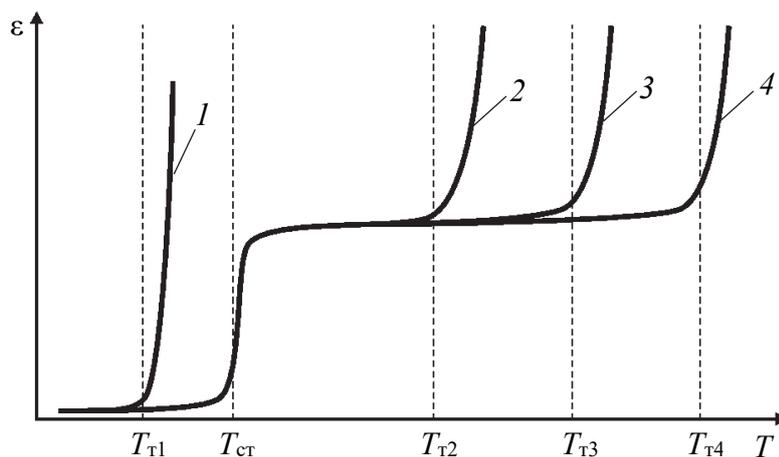


Рис. 4.12. Термомеханические кривые, характерные для полимеров (1–4) гомологического ряда:
 T – температура; ϵ – относительное удлинение;
 $T_{т}$ – температура текучести ($M_1 < M_2 < M_3 < M_4$);
 $T_{ст}$ – температура стеклования полимера

Поскольку температура стеклования – это температура, при которой появляется подвижность у сегментов макромолекул, а величина сегментов полимеров 2–4 одинакова, так как это вещества одной и той же химической природы, то и температура стеклования у них будет общая.

У кристаллических полимеров термомеханические кривые отличаются от кривых для аморфных полимеров (рис. 4.13). У кристаллического полимера может отсутствовать высокоэластическое состояние (кривая 1).

До температуры плавления вещество находится в кристаллическом состоянии. Температура плавления ($T_{пл}$) – это температура фазового перехода, при котором вещество становится аморфным, а полимер оказывается в вязкотекучем состоянии. При достаточно

высоких степенях полимеризации T_T может оказаться выше $T_{пл}$. В этом случае на термомеханической кривой появляется плато высокоэластичности (кривая 2).

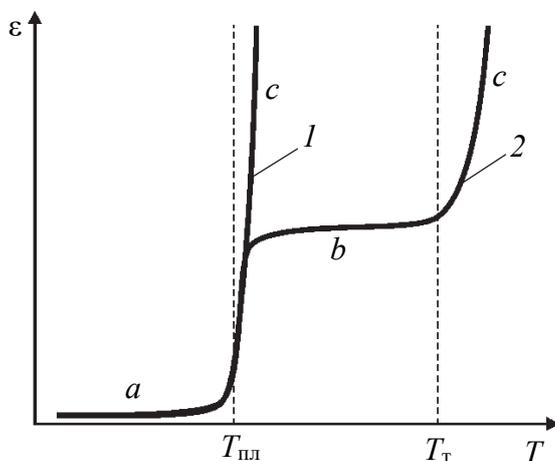


Рис. 4.13. Типичный вид термомеханической кривой, характерной для кристаллических полимеров:

1 – термомеханическая кривая полимера, не переходящего в высокоэластическое состояние;

2 – термомеханическая кривая полимера, переходящего в высокоэластическое, а затем в вязкотекучее состояние;

T – температура; ϵ – относительное удлинение;

$T_{пл}$ – температура плавления ($M_1 < M_2$);

T_T – температура текучести;

a – кристаллическое состояние;

b – аморфное состояние;

c – вязкотекучее состояние

Если расплав кристаллизующегося полимера резко охладить, то процесс кристаллизации не успеет пройти и полимер окажется в так называемом аморфизированном состоянии. У такого материала будет наблюдаться область стеклообразного состояния и температура стеклования $T_{ст}$ (рис. 4.14). Если мы начнем нагревать такой полимер, то достигнем $T_{ст}$ и высокоэластического состояния. Но благодаря появившейся подвижности сегментов при температуре холодной кристаллизации $T_{х.к}$ может начаться процесс кристаллизации аморфной фазы и, как следствие этого, снизиться склонность к деформациям. Далее для уже закристаллизованного материала достигнем температуры плавления $T_{пл}$, и полимер снова перейдет в аморфное состояние (вязкотекучее).

Если нагревать этот же полимерный материал только с высокой степенью кристалличности, то будет наблюдаться только температура плавления (пунктирная линия 2).

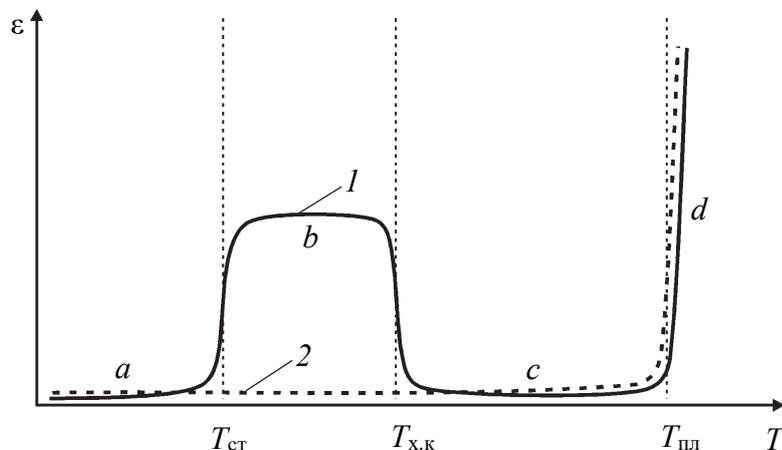


Рис. 4.14. Термомеханическая кривая аморфизированного полимера:

- 1 – термомеханическая кривая для аморфизированного полимера;
- 2 – термомеханическая кривая для полимера с высокой степенью кристалличности;
- T – температура; ε – относительное удлинение;
- $T_{ст}$ – температура стеклования; $T_{х.к}$ – температура холодной кристаллизации; $T_{пл}$ – температура плавления;
- a – стеклообразное состояние; b – высокоэластическое состояние;
- c – кристаллическое состояние; d – вязкотекучее состояние

Для кристаллизующихся полимеров есть еще и температура кристаллизации из расплава (горячая кристаллизация). Это температура, при которой процесс кристаллизации начинается при охлаждении расплава полимера. Эта температура ниже температуры плавления полимера, но выше температуры его холодной кристаллизации. Аморфные кристаллизующиеся полимеры могут кристаллизоваться в диапазоне температур от $T_{х.к}$ до $T_{г.к}$.

4.3.2. Стеклообразное состояние аморфных полимеров

При понижении температуры в полимерном веществе могут протекать два процесса: кристаллизация и стеклование. **Стеклование** – это фиксация какого-то случайного расположения сегментов макромолекул, которые теряют подвижность при определенной температуре. При такой фиксации в полимере появляется про-

странство, не занятое макромолекулами («свободный объем»), что определяет отличительные особенности физических свойств полимеров, находящихся в стеклообразном состоянии. Стеклообразные полимерные материалы обладают способностью к так называемому нехрупкому разрушению. Полимерный материал может необратимо деформироваться, но при этом не рассыпаться на множество осколков как минеральные стекла или керамика.

Для стеклообразного состояния характерна так называемая вынужденная высокоэластичность (вынужденная высокоэластическая деформация). Рассмотрим кривую растяжения стеклообразного полимера (рис. 4.15).

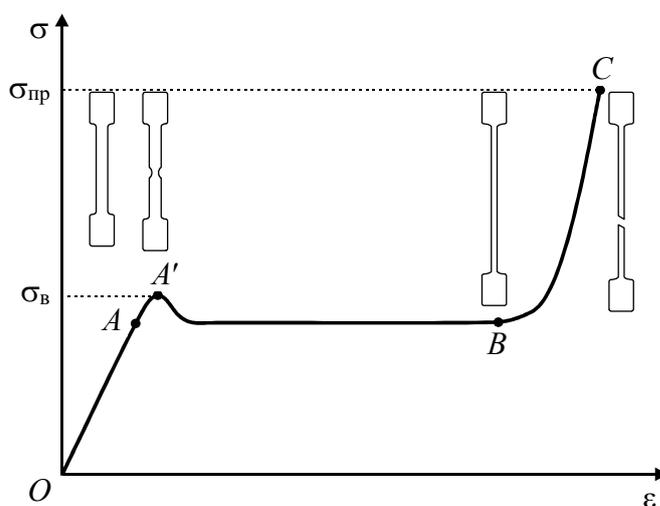


Рис. 4.15. Деформационные кривые, характерные для аморфных полимеров:

ϵ – относительное удлинение; σ – напряжение;
 $\sigma_{пр}$ – предел прочности образца; $\sigma_{в}$ – напряжение вынужденной высокоэластической деформации

На участке OA идет развитие упругой деформации в соответствии с законом Гука. В точке A' достигается определенное значение напряжения вынужденной высокоэластической деформации $\sigma_{в}$. В образце появляется шейка, размеры которой увеличиваются на всем участке $A'B$, пока весь образец не перейдет в шейку. Затем снова происходит деформация в соответствии с законом Гука, которая завершается разрушением образца.

Вынужденная высокоэластичность проявляется в стеклообразных полимерах только при температурах, близких к температуре

стеклования. Существует еще и температура хрупкости $T_{\text{хр}}$ полимера, ниже которой стеклообразный полимер становится хрупким. Вынужденная высокоэластичность проявляется в интервале от $T_{\text{хр}}$ до $T_{\text{ст}}$. Величина этого интервала зависит от природы полимера и может быть более 100°C (например, у ПВХ $T_{\text{хр}} = -40^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{ст}} = 80^{\circ}\text{C}$).

Температура стеклования является очень важной характеристикой полимерного материала. Некоторые полимеры используются при температурах выше своей температуры стеклования, а некоторые – при температурах ниже, чем температура стеклования. Твердые пластики, такие как полистирол и полиметилметакрилат, эксплуатируются при температурах ниже их температуры стеклования, т. е. в их стеклообразном состоянии. Их температуры стеклования намного превосходят комнатную температуру и обе лежат в районе 120°C . Резины, иначе называемые эластомерами, используются при температурах выше их $T_{\text{ст}}$, т. е. в эластичном состоянии, когда они мягкие и податливые.

Температура стеклования находится в прямой зависимости от химической природы (химического состава), строения цепи полимера, полярности и гибкости цепи, энергии межмолекулярного взаимодействия.

Увеличение гибкости полимерной цепи понижает температуру стеклования. Наиболее низкое значение температуры стеклования (область отрицательных температур) характерно для неполярных полимеров, что объясняется высокой гибкостью их полимерной цепи. Наиболее высокое значение температуры стеклования свойственно для полярных полимеров с жесткими полимерными цепочками. Например, у полибутадиенового каучука температура стеклования составляет -110°C , а у ПВХ – 82°C .

Присутствие ароматической или циклической структуры в основной полимерной цепи, а также объемных боковых заместителей либо сильных межмолекулярных взаимодействий понижает гибкость цепи и тем самым повышает температуру стеклования. Так, полистирол имеет температуру стеклования 100°C , а температура стеклования сополимеров бутадиена и стирола постепенно повышается по мере увеличения содержания стирольных единиц. Высокие значения $T_{\text{ст}}$, характерные для производных целлюлозы (например, для нитрата целлюлозы), обусловлены жесткой кольцевой структурой макромолекулярной цепи.

Если молекулярная масса соответствует молекулярной массе олигомера, то температура стеклования повышается с ростом молекулярной массы. Как только молекулярная масса достигает значения молекулярной массы статистического сегмента макромолекулы, температура стеклования практически перестает зависеть от молекулярной массы. Так, для полистирола температура стеклования растет быстро с увеличением молекулярной массы примерно до 10 тыс. В интервале от 10 тыс. до 20 тыс. температура стеклования $T_{ст}$ полистирола растет медленно и при дальнейшем увеличении молекулярной массы изменения $T_{ст}$ практически не происходит.

Наименьшая температура стеклования из известных на данный момент составляет -123°C . Такой морозоустойчивостью обладает полидиметилсилоксан. Наиболее высокое значение $T_{ст}$, определенное на данный момент, составляет 515°C и обнаружено у полипиромеллитимид анилинфлуорена.

Добавление пластификатора снижает температуру стеклования полимера согласно правилам мольных либо объемных долей, хотя в ряде случаев эти правила не выполняются. Введение наполнителя обычно приводит к повышению температуры стеклования полимерного материала, однако при малых концентрациях наполнителя температура стеклования может снижаться.

Иногда полимер обладает намного более высокой температурой стеклования, чем бы того хотелось. Для решения данной проблемы добавляют в полимер *пластификаторы*, которые представляют собой низкомолекулярные вещества, молекулы которых проникают в промежутки между макромолекулами полимера и отодвигают их друг от друга (рис. 4.16).

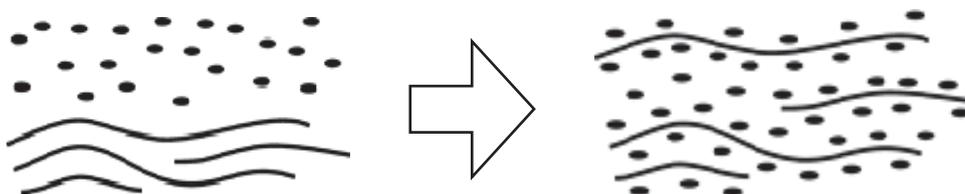


Рис. 4.16. Принцип действия пластификатора

В результате такого проникновения макромолекулы получают возможность «скользить» друг относительно друга гораздо легче. Поскольку им становится легче перемещаться, следовательно, они

смогут двигаться с меньшими затратами энергии (т. е. при меньших температурах), чем они могли это делать без пластификатора. Таким образом, можно понизить температуру стеклования полимера, что сделает его более податливым и облегчит его переработку, также при этом повышается морозостойкость изделий из полимеров.

Пластификаторы вводят в количестве от 1 до 100% от массы полимера. В качестве пластификаторов широко используются сложные эфиры органических и неорганических кислот, жирные кислоты, смолы, олигомеры, продукты нефтепереработки.

4.3.3. Высокоэластическое состояние аморфных полимеров

Высокоэластическое состояние – это одно из физических состояний полимера, при котором доминирующим видом деформации являются большие по величине обратимые деформации. Данное состояние проявляется у гибкоцепных полимеров в случае небольших сил межмолекулярного взаимодействия. При этом макромолекулы должны обладать значительной длиной. Если имеются большие межмолекулярные взаимодействия (диполи, водородная связь), то высокоэластическое состояние проявляется при повышенных температурах. Наиболее отчетливо это состояние обнаруживается у сшитых каучуков (резины). В случае же линейных аморфных полимеров при повышении температуры или длительном механическом воздействии на высокоэластические деформации накладываются необратимые деформации вязкого течения.

При условии нахождения полимера в высокоэластическом состоянии обнаруживается ряд явлений. Среди них:

- 1) упругое последствие;
- 2) релаксация напряжений;
- 3) механический (упругий) гистерезис.

Упругое последствие (ползучесть, крип) заключается в том, что если к полимерному образцу приложить постоянную нагрузку, то с течением времени деформация образца постоянно возрастает и этот процесс может длиться годами (рис. 4.17).

Кривая I характеризует поведение линейного полимера. В момент нагружения в полимере сначала развивается упругая деформация, но она очень мала (доли процента). В дальнейшем ее вели-

чиной можно пренебречь. Действующая во времени нагрузка заставляет раскручиваться макромолекулы, т. е. происходит развитие высокоэластической деформации. Этой деформации будет противодействовать тепловое движение в полимере, которое будет стремиться свернуть макромолекулы. В результате данного противоборства в полимере будет осуществляться перемещение, т. е. будет развиваться пластическая деформация, на что указывает линейный характер зависимости на участке AB . То, что действительно развивается пластическая деформация, можно доказать, сняв нагрузку в точке B . Деформация снижается до определенной величины (исчезает высокоэластическая деформация), но остается пластическая деформация, поскольку высокоэластическая деформация является обратимой, а пластическая – необратимой.

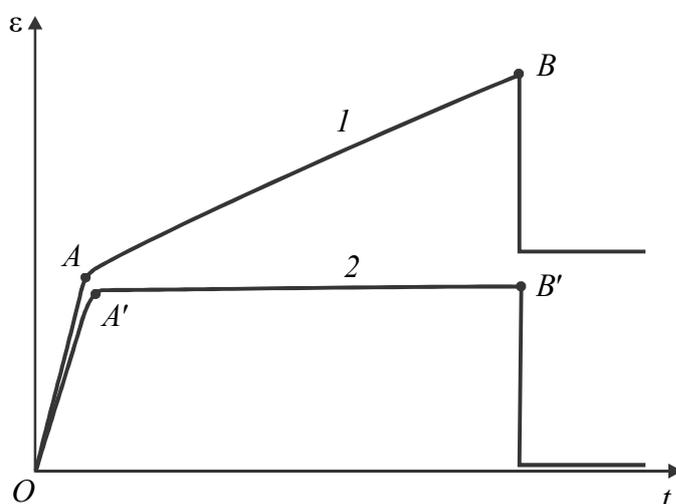


Рис. 4.17. Кривые ползучести полимера:
 1 – кривая для линейного полимера;
 2 – кривая для сшитого полимера;
 t – время; ε – деформация

Кривая 2 характеризует поведение сетчатого, или сшитого (например, резины), полимера. В этом случае течение невозможно, и развивается только высокоэластическая деформация.

Релаксация напряжений. Если мы необходимым значениям напряжения зададим определенную деформацию, то с течением времени напряжение, необходимое для поддержания заданного удлинения, будет уменьшаться. При нагружении образца макромолекулы начинают перемещаться относительно друг друга,

развивается пластическая деформация, и постепенно образец переходит в ненапряженное состояние (кривая 1 на рис. 4.18). Кривой 2 описывается поведение сшитого полимера, в котором не могут развиваться процессы течения, так как между макромолекулами существуют поперечные связи. Поэтому падение напряжения наблюдается только до некоторого предела, а затем оно остается постоянным во времени (рис. 4.18).

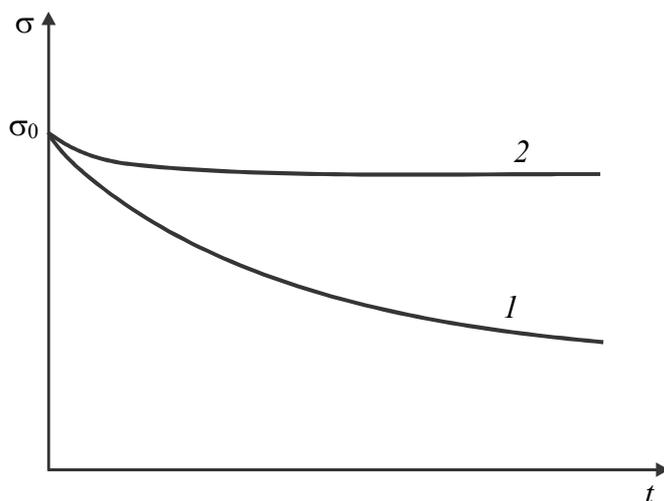


Рис. 4.18. Кривые релаксации напряжений в полимерном образце:
 1 – кривая для линейного полимера;
 2 – кривая для сшитого полимера;
 t – время; σ – напряжение

В резинах различают релаксационные процессы двоякого рода: физические и химические.

Физическая релаксация обусловлена тем, что развитие высокоэластических деформаций связано с изменениями конфигурации молекулярных цепей и, следовательно, с преодолением сил Ван-дер-Ваальсового взаимодействия, что вызывает отставание деформации от нагрузки. Эта релаксация наблюдается при обычной температуре.

Химическая релаксация обусловлена распадом и перегруппировкой химических связей, что приводит к необратимым изменениям молекулярной структуры, и проявляется она при достаточно высокой температуре и длительном времени воздействия силы.

Механический (упругий) гистерезис. Если мы подвергнем деформации жесткий материал (кривая 1 на рис. 4.19), а затем разгрузим его, то значение деформации ϵ_0 , которое мы получим при

напряжении σ_0 , будет одним и тем же как при нагружении, так и при снятии нагрузки. В случае аморфных полимерных материалов, находящихся в высокоэластическом состоянии, в таких условиях деформирования мы получим для одного и того же напряжения σ_0 две величины деформации (кривая 2 на рис. 4.19). И всегда величина деформации при разгрузке ε_0'' будет выше, чем при нагружении ε_0' . В конечном образце остаточная деформация будет равна ε' . Площадь петли гистерезиса зависит от частоты нагрузки и от температуры. Чем меньше температура и чем больше частота нагружения, тем меньше площадь петли (меньше остаточная деформация). В крайнем случае (предельном) петля гистерезиса может вообще отсутствовать, т. е. она вырождается в прямую (рис. 4.19).

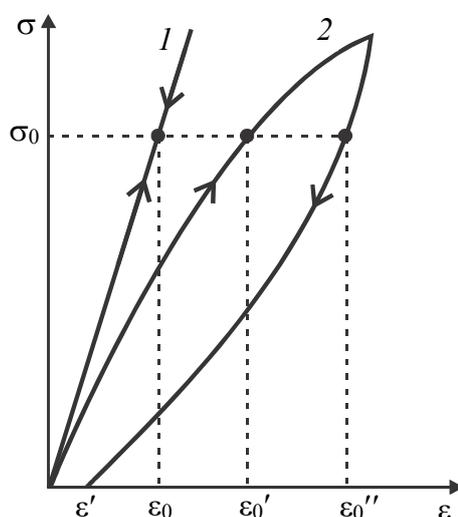


Рис. 4.19. Кривые механического гистерезиса:
 1 — кривая для жесткого полимера;
 2 — кривая для аморфного полимера;
 ε — деформация; σ — напряжение;
 ε' — остаточная деформация; ε_0 — деформация,
 соответствующая заданному напряжению σ_0 ;
 ε_0' — деформация при нагружении;
 ε_0'' — деформация при разгрузке

Явление механического гистерезиса применяется на практике. Когда используют полимерные вещества, то оценивают площадь петли механического гистерезиса, которая будет отвечать механическим потерям в образце. Если необходимо погасить вибрацию, то в качестве прокладки применяется материал, для которого в данных

условиях площадь петли будет наибольшей. Если же необходимо осуществить передачу механической энергии, используя так называемую клиноремennую передачу, то в этих условиях эксплуатации следует обеспечить наименьшую площадь петли гистерезиса (в данном случае механические потери будут минимальными).

4.3.4. Вязкотекучее состояние аморфных полимеров

Вязкотекучее состояние полимеров реализуется в результате развития в них необратимых деформаций, связанных со смещением центров тяжести макромолекул. Этот переход осуществляется при температурах, близких к температуре текучести. Вязкотекучее состояние полимеров имеет несколько особенностей:

1. Полимерные расплавы характеризуются очень большой вязкостью. Вязкость может быть настолько высокой, что, находясь в вязкотекучем состоянии, полимер выглядит как твердое тело, т. е. не растекается и не меняет свою форму. Для снижения вязкости и улучшения переработки полимерного материала предпринимаются меры, обеспечивающие снижение вязкости расплава:

- повышение температуры;
- пластификация;
- механическая деструкция (пластикация).

2. Параллельно с течением полимерного расплава наблюдается высокоэластическая деформация.

3. Для расплава полимера характерно возрастание вязкости при течении. Данное явление объясняется тем, что макромолекулы полимера при течении выпрямляются и ориентируются вдоль друг друга (в направлении течения материала), что способствует увеличению межмолекулярного взаимодействия, и поэтому макромолекулам труднее перемещаться относительно друг друга, а значит, возрастает и вязкость расплава.

4. Течение в полимерном расплаве осуществляется через последовательное перемещение сегментов макромолекулы, а не посредством перемещения целой макромолекулы.

5. Поскольку полимерные расплавы обладают высокой вязкостью, то перерабатываются они при высоких температурах и больших нагрузках, что неизбежно приводит к деструкции полимера (термической, окислительной, механической). Поэтому при переработке в полимерный материал очень часто вводят стабилизаторы, которые замедляют процессы деструкции.

4.3.5. Кристаллическое фазовое состояние полимеров

Кристаллические полимеры, как правило, не являются однородными и содержат наряду с кристаллической аморфную фазу. Поэтому для характеристики таких полимеров используется понятие степени кристалличности, характеризующейся отношением объема кристаллической фазы полимера к объему кристаллической и аморфной фаз. Степень кристалличности для большинства полимеров колеблется от 20 до 80%.

Кристаллизация может происходить в следующих случаях:

- при охлаждении расплавов полимеров;
- осаждении полимеров из растворов;
- непосредственно в процессе полимеризации;
- растяжении аморфного полимера.

Для осуществления процесса кристаллизации полимера необходимо соблюдение некоторых условий, каждое из которых является необходимым, но не достаточным:

1) для построения кристаллической структуры и особенно правильной решетки необходимо, чтобы макромолекулы полимера были регулярными, т. е. обладали линейным строением цепи с определенным чередованием звеньев и однотипным расположением заместителей в пространстве относительно главной цепи;

2) при фазовом превращении взаимная укладка цепей или сегментов должна происходить по принципу плотной упаковки, т. е. макромолекулы не должны содержать разветвления и громоздкие заместители, которые создают стерические затруднения;

3) для осуществления кристаллизации макромолекул полимеры должны обладать определенной подвижностью, чтобы цепи могли перемещаться и укладываться в кристаллическую структуру.

Если не соблюдается хотя бы одно из указанных условий кристаллизации, полимер будет находиться в аморфном состоянии.

Следует учитывать, что даже при выполнении всех этих условий полимеры не бывают полностью кристаллическими: в них наряду с кристаллическими всегда содержатся аморфные участки. Так, например, содержание кристаллической части в полиэтилене высокой плотности составляет 75–80%, а в полиэтилене низкой плотности – около 60%.

Согласно современной научной концепции, механизм кристаллизации полимера заключается в образовании в аморфной фазе,

например в расплаве, новой кристаллической фазы. В частности, такой процесс протекает по механизму нуклеации (зародышеобразование). Он включает следующие стадии:

- зародышеобразование (нуклеация);
- рост зародышей;
- совершенствование структуры внутри образовавшейся фазы (вторичная кристаллизация).

Следует различать гомогенное и гетерогенное зародышеобразование. Гомогенное зародышеобразование заключается в самопроизвольной агрегации полимерных цепей при температурах ниже $T_{пл}$. Пока не будет достигнут критический размер агрегатов, агрегация обратима, т. е. возникающие агрегаты разрушаются под действием теплового движения. Как только агрегаты достигнут критического размера, агрегация становится необратимой. Температура, при которой образуются устойчивые агрегаты, является температурой кристаллизации ($T_{кр}$) полимера. Тепловое движение играет в процессе кристаллизации двойную роль. С одной стороны, оно нарушает упорядоченность в расположении макромолекул, а с другой – облегчает переход от ближнего к дальнему порядку. Скорость образования зародышей при этом определяется лишь температурой кристаллизации и не зависит от температуры расплава полимера.

Гетерогенное зародышеобразование происходит благодаря присутствию в жидкой фазе случайных примесей или посторонних микровключений, хаотично расположенных по ее объему. После образования зародышей начинается их развитие в объеме материала.

Рост зародышей может быть одномерным, двумерным и трехмерным. Общая скорость кристаллизации определяется скоростью образования зародышей и скоростью их роста. Наибольшее число зародышей образуется при более низкой температуре, но при этой температуре скорость роста их будет невысокая, так как затрудняются необходимые для формирования кристаллов переходы, поэтому при низких температурах образуются менее совершенные кристаллы с большим количеством дефектов и меньшим напряжением. При более высоких температурах кристаллизации концентрация зародышей невысокая, но облегчаются процессы формирования надмолекулярных структур, и наблюдается высокая скорость роста кристаллов. В этом случае образуются кристаллы правильной

формы с меньшим числом дефектов и внутренних напряжений и поверхностной энергией. Такие образования будут плавиться при более высокой температуре и с меньшим числом интервалов плавления.

Продолжительность кристаллизации также сказывается на возможности образования более совершенной или менее дефектной структуры. Если рост кристаллов происходит достаточно медленно, то успевают пройти многие медленные кристаллические процессы и образуются правильные кристаллические формы; увеличение продолжительности кристаллизации способствует образованию более дефектных структур, и температура плавления таких кристаллических полимеров снижается.

Кристаллическое состояние полимеров отличается от кристаллического состояния низкомолекулярных веществ, и особенности их состоят в следующем:

1. Кристаллические полимеры, в отличие от низкомолекулярных соединений, плавятся в интервале температур (для низкомолекулярных веществ характерна одна температурная точка). Это связано с тем, что один и тот же полимер может характеризоваться набором кристаллических структур различной морфологии и различной дефектности вследствие полидисперсности полимера, его регулярности и нерегулярности, наличия различных конфигураций и конформаций макромолекул. Следовательно, интервал температур плавления полимеров зависит от степени совершенства надмолекулярных образований. Чем уже данный интервал, тем идеальнее кристаллическая надмолекулярная структура полимера. Интервал плавления может составлять 10–30°C и более. За температуру плавления полимера принимают среднее значение интервала плавления.

2. Процессы кристаллизации полимеров могут протекать достаточно медленно и продолжаться даже годами. Например, степень кристаллическости натурального каучука после 5–10 лет хранения при комнатной температуре составляет 10–15%, а через 30 лет равна 20–25%. Если расплав кристаллизующегося полимера резко охладить (например, вылить расплав в воду), то процессы кристаллизации могут даже и не начаться. При этом полимер окажется в так называемом аморфизированном состоянии. В данном полимере очень медленно происходят процессы кристаллизации, поэтому изделие из такого аморфизированного полимера может

эксплуатироваться длительное время (вплоть до старения), если поддерживаются такие условия, при которых кристаллизация в данном полимере не происходит или происходит очень медленно.

3. Надмолекулярная структура разрушается довольно медленно, и даже если полимер находится в расплавленном состоянии, в нем все равно присутствуют упорядоченные образования – кристаллиты.

Характерная деформационная кривая кристаллического полимера представлена на рис. 4.20.

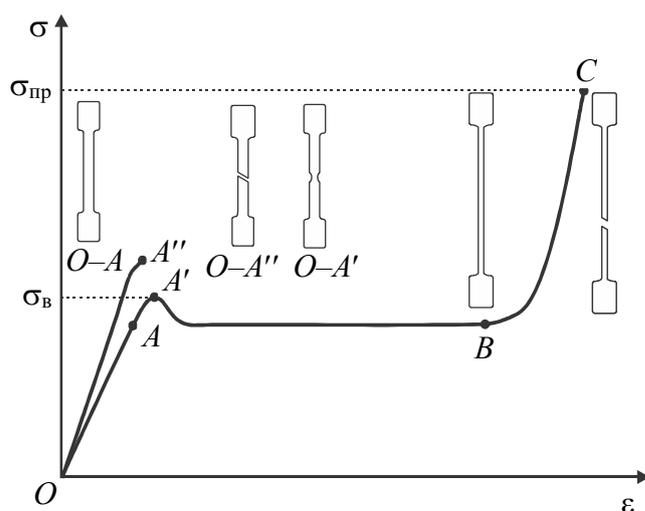


Рис. 4.20. Деформационная кривая, характерная для кристаллического полимера:

ε – относительное удлинение;
 σ – напряжение; $\sigma_{пр}$ – предел прочности образца;
 $\sigma_{в}$ – напряжение вынужденной высокоэластической деформации

На участке OA развивается упругая деформация. В точке A достигается значение напряжения, при котором образец разрушается. Но часто в точке A начинает протекать перестройка кристаллической структуры полимера, в этом случае кривая растяжения кристаллических полимеров состоит из трех прямолинейных участков. На первой стадии деформации отрезок OA представляет собой небольшое удлинение, величина которого пропорциональна действующей силе. Затем в точке A на образце внезапно возникает четко оформленная шейка, после чего удлинение увеличивается при постоянном значении напряжения (отрезок AB). На этом участке шейка развивается, т. е. удлиняется за счет более толстой

части образца. Деформация на этом отрезке возрастает, она очень большая по величине и становится обратимой при нагревании образца до определенной температуры. Когда весь образец превратится в шейку, процесс деформации переходит в третью стадию и заканчивается разрушением образца в точке *C*. Деформация на участках *OA* и *BC* является обратимой и исчезает после снятия действующей силы, а деформация на участке *AB* остается, но эта деформация не является истинно необратимой.

4.3.6. Ориентированные полимеры

Ориентированными материалами называют материалы, у которых структурные единицы ориентированы (направлены, вытянуты) либо вдоль одной оси, либо в одной плоскости. В ориентированных полимерных материалах макромолекулы могут быть ориентированы вдоль одной оси (волокно), либо в одной плоскости (пленка).

Явление ориентации было обнаружено в природных полимерах, в которых сочетаются очень хорошие прочностные характеристики и определенный элемент эластичности в материале. Так, в частности, ориентация высокомолекулярных соединений наблюдается в таких материалах, как хлопок, лен, шелковые нити, волосы.

Пути создания ориентированной структуры в полимере. Существует несколько основных способов получения одноосно-ориентированных полимерных тел:

– перевод неориентированного полимерного тела в ориентированное состояние под воздействием внешнего растягивающего усилия, так называемой *холодной вытяжки*, которая возможна при развитии вынужденной высокоэластичности в аморфном стеклообразном полимере (рис. 4.21). При вытяжке в массе растягиваемого материала происходят процессы перестроения как цепных молекул, так и надмолекулярных структур. Под действием растягивающих усилий межмолекулярные связи разрушаются, а конформации макромолекул расправляются вдоль оси вытяжки. Это возможно при достаточной гибкости макромолекул, когда полимер находится в высокоэластическом состоянии;

– продавливание *расплава* полимера через фильеры (рис. 4.22). Ориентированная структура макромолекул в данном случае фиксируется охлаждением расплава. Так получают полимерные волокна и пленки;

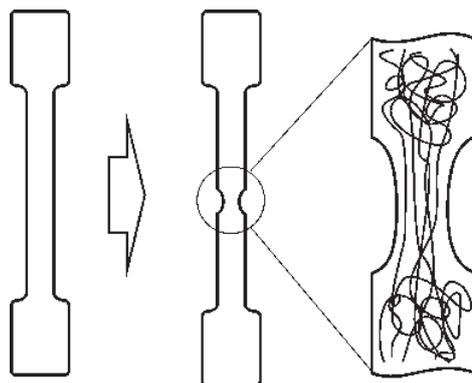


Рис. 4.21. Деформация аморфного полимера и образование ориентированного полимера в процессе вытяжки

– продавливание через фильеры *раствора* полимера (аналогично с расплавом). Фиксация ориентированного состояния происходит при удалении растворителя путем его испарения или перехода в другой растворитель, не растворяющий полимер;

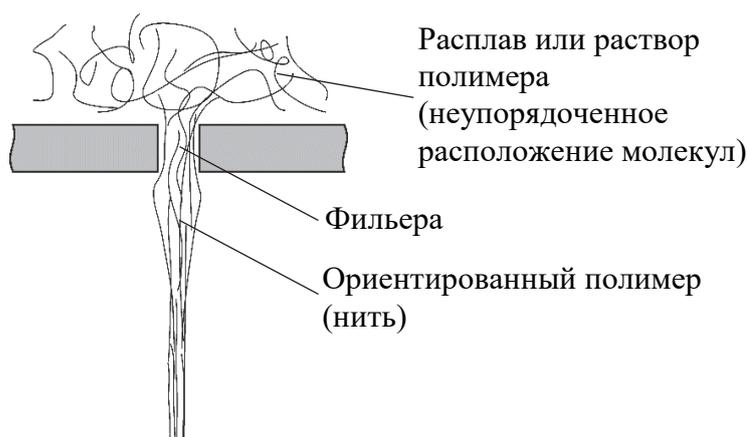


Рис. 4.22. Ориентация полимера в процессе формования через фильеру

– направленная полимеризация, т. е. ориентация осуществляется в условиях синтеза. Этот способ стал развиваться лишь недавно. Направленная полимеризация может осуществляться по следующим схемам:

- 1) полимеризация в твердой фазе, когда мономер существует в виде монокристалла;
- 2) полимеризация жидкого полярного мономера в постоянном электрическом поле;

3) полимеризация из газовой фазы, когда мономер находится в виде газа, окружает уже ориентированный полимер и полимеризуется на его поверхности. При этом образуется так называемая «шуба» (или «рубашка») из полимера, в которой вещество находится в ориентированном состоянии.

К числу особенностей свойств ориентированных полимеров относятся:

– ориентированные полимеры характеризуются анизотропией свойств, прочностные характеристики в направлении оси ориентации макромолекул во много раз выше, чем в поперечном направлении или неориентированном материале. Так, для полипропилена прочность на разрыв неориентированного образца составляет 30 МПа, а для ориентированного – 900 МПа. Для таких высокоориентированных кристаллических полимеров, как полиарамиды (например, Кевлар), достигнуты значения модуля упругости более 150 ГПа (сталь – 200 ГПа);

– ориентированные полимеры обладают способностью к *усадке*. Это может происходить при нагревании ориентированного материала (например, пленки, бутылок). При нагревании выше температуры стеклования появляется подвижность сегментов макромолекул, и они легко переходят в исходное неориентированное, ненапряженное состояние. Этот эффект используется для упаковки продуктов и различных предметов с помощью термоусадочных пленок.

4.4. Растворы полимеров

При взаимодействии полимеров с низкомолекулярными жидкостями могут образовываться истинные растворы и полимерные дисперсии (коллоидные системы).

Истинным раствором называется система, в которой одно вещество (растворенное) находится в виде отдельных изолированных молекул, окруженных молекулами второго вещества – растворителя, т. е. вещество диспергировано (раздроблено) до молекул.

Дисперсия полимеров – это система, в которой вещество в виде мельчайших частиц равномерно распределено в среде нерастворителя. Данная система может существовать длительный период. В последнее время дисперсии полимеров приобретают все

большее значение, поскольку средой диспергирования в таких системах является вода – экологически удобное и безопасное вещество, и поэтому для создания лакокрасочных материалов, клеевых систем, для пропитки различных материалов предпочтительно использовать именно дисперсии полимеров.

Свойства и структура коллоидных систем зависят от способа их изготовления. В этих системах всегда происходят процессы агрегирования, такие системы являются неустойчивыми и разделяются на две фазы.

Дисперсии полимеров могут быть получены двумя путями:

1) механическое диспергирование полимеров на специальном оборудовании (шаровые мельницы, коллоидные мельницы, краскотерки) с последующим постепенным разведением образовавшейся массы (пасты) водой. Стабильность образовавшейся системы обеспечивается присутствием специальных добавок (стабилизаторов дисперсии). Однако такой способ требует больших энергетических затрат и является достаточно продолжительным во времени;

2) эмульсионная (латексная) полимеризация, которая является более простым, удобным и менее энергозатратным способом. В результате синтеза полимера мы получаем так называемый латекс, который может быть использован как таковой, либо из него может быть выделен полимер.

Особенности растворения полимеров. Растворение полимеров имеет свою специфику в сравнении с растворением низкомолекулярных веществ. Эта специфика обусловлена большой длиной макромолекул и сильным межмолекулярным взаимодействием. Особенность растворения полимеров состоит в том, что растворению предшествует стадия *набухания*. Это увеличение массы и объема полимера при контакте с растворителем, которое связано с процессами односторонней диффузии (просачивания) молекул растворителя в полимер. При соприкосновении полимеров с жидкостью ее молекулы начинают быстро проникать в полимерную фазу, а макромолекулы не успевают перейти в фазу растворителя. Полимер начинает постепенно набухать (рис. 4.23). Скорость проникновения растворителя от поверхности вглубь полимера зависит от степени термодинамического сродства растворителя и полимера, уровня межмолекулярного взаимодействия в полимере, а также от температуры.

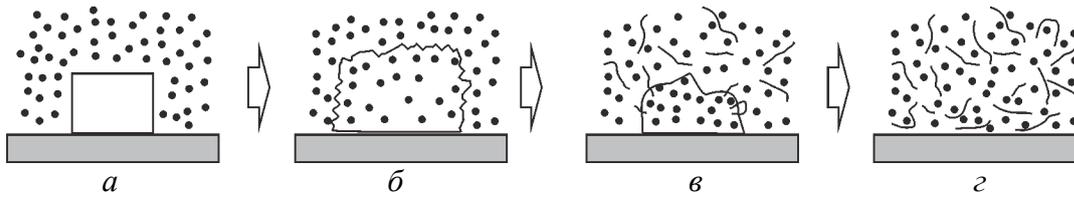


Рис. 4.23. Схема процесса набухания и растворения полимера:
a – начальный момент времени; *б* – набухший под действием растворителя полимер; *в* – растворение поверхностных слоев полимера; *г* – образование раствора полимера

Различают ограниченное и неограниченное набухание. Неограниченное набухание – это первый этап растворения. Такое набухание характерно для линейных и разветвленных полимеров, оно переходит в растворение. Ограниченное набухание в растворение не переходит. Ограниченно набухают сшитые (сетчатые) или пространственные полимеры.

Количественно процесс набухания характеризуется степенью набухания, которая, в свою очередь, определяется увеличением массы или объема полимера в результате набухания его в определенных условиях (форма и размер образца, продолжительность набухания, температура и другие параметры):

$$\alpha_m = \frac{m - m_0}{m_0} \cdot 100\%; \quad (4.1)$$

$$\alpha_V = \frac{V - V_0}{V_0} \cdot 100\%, \quad (4.2)$$

где m , m_0 – масса образца соответственно после и до набухания; V , V_0 – объем образца соответственно после и до набухания.

На рис. 4.24 представлены кинетические кривые, которые описывают процесс набухания различных полимеров. Кинетические кривые набухания могут выглядеть разным образом:

- кривая 1 характерна для линейного или слабо разветвленного полимера небольшой молекулярной массы, когда неограниченное набухание переходит в растворение;

- кривая 2 свойственна для сшитого полимера, который включает какие-либо растворяющиеся добавки или фракции, а также для сильно разветвленных полимеров с большой молекулярной массой, и после того, как она переходит в раствор, степень набухания не изменяется;

– кривые 3 и 4 являются классическими кривыми набухания плотно сшитого полимера, не содержащего растворимой фракции; набухание в этом случае является ограниченным. Аналогичные кривые характерны также для полимеров с высокой молекулярной массой и большими по величине силами межмолекулярного взаимодействия.

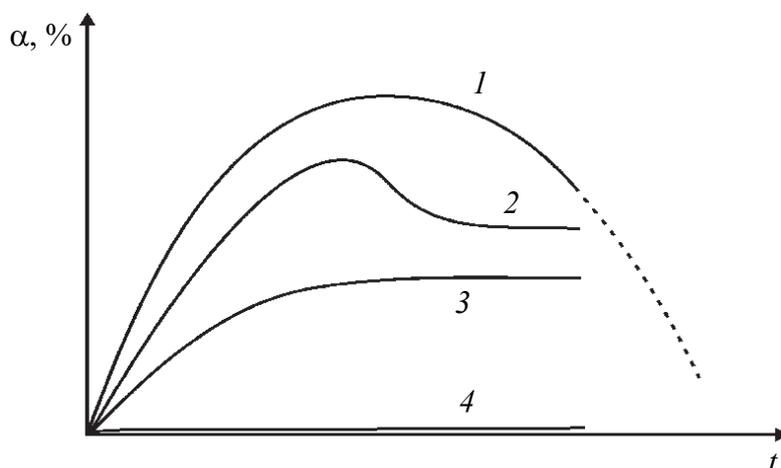


Рис. 4.24. Кинетические кривые, которые описывают процесс набухания различных полимеров:

- 1 – неограниченное набухание (линейный полимер);
 - 2 – наличие в образце какой-то доли растворимого полимера;
 - 3 – ограниченное набухание (сшитый полимер);
 - 4 – набухания и растворения не происходит (сильно сшитые полимеры, либо полимер не взаимодействует с данным растворителем);
- t – время; α – степень набухания

Для растворов полимеров характерны все свойства, присущие истинным растворам: самопроизвольное образование, гомогенность (однородность), однофазность, постоянство концентрации во времени. Но есть и специфические свойства:

1) очень высокая вязкость, даже в случае очень маленьких концентраций полимера (несколько процентов) вязкость раствора во много раз выше вязкости чистого растворителя;

2) вязкость раствора полимера зависит от формы (конформации) макромолекул, находящихся в растворе. В «хороших» растворителях макромолекулы имеют конформацию, приближенную к плотному клубку, поэтому вязкость раствора минимальна (так как при движении макромолекулы почти не цепляются друг за друга). В «плохих» растворителях макромолекулы имеют конфор-

мацию рыхлого клубка, что приводит к увеличению вязкости раствора, поскольку макромолекулы зацепляются друг за друга при передвижении;

3) если концентрация раствора полимера очень высокая (более 30%), то макромолекулы очень сильно взаимодействуют друг с другом, и внешне такой раствор выглядит как твердое тело. Функцию растворителя может выполнять пластификатор, в этом случае получается высококонцентрированный пластифицированный раствор полимера.

К факторам, влияющим на растворимость полимеров, относятся:

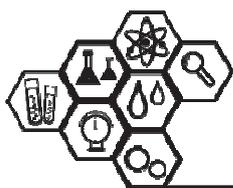
– природа полимера и растворителя. Полимер растворяется только в том случае, когда взаимодействие между молекулами растворителя и полимера сильнее, чем внутреннее взаимодействие между молекулами чистого растворителя и молекулами чистого полимера в отдельности. Неполарные полимеры (например, бутадиеновый каучук, полиэтилен) хорошо растворяются в *n*-алканах (линейные углеводороды C_nH_{2n+2}). Полимеры ароматической природы (полистирол) хорошо растворяются в ароматических углеводородах (бензол, толуол);

– величина молекулярной массы полимера. Чем длиннее макромолекула, тем больше сила межмолекулярного взаимодействия (молекулы сильнее цепляются друг за друга), тем полимер труднее растворяется;

– гибкость цепи. Наибольшей растворимостью обладают гибкоцепные полимеры, поскольку макромолекула полимера переходит в раствор не целиком и сразу, а по частям – сегментами. Поскольку у гибкоцепных полимеров величина сегмента меньше, чем у жесткоцепных, то они легче растворяются;

– фазовое состояние полимера. Кристаллические полимеры растворяются труднее, чем аморфные, так как у них больше межмолекулярные взаимодействия. Более того, растворитель еще должен разрушить их кристаллическую решетку, а на это требуется энергия. Даже такой гибкоцепной полимер, как полиэтилен, растворяется только при нагревании до 70°C, потому что его степень кристалличности может достигать более 90%;

– наличие поперечных связей. Если поперечные связи между макромолекулами присутствуют, но их не очень много, то полимер не растворяется, а только ограниченно набухает. В сильно сшитых полимерах теряется способность к набуханию и растворению.



ХИМИЯ ДРЕВЕСИНЫ

Древесина – продукт растительного происхождения, представляющий сложный комплекс в анатомическом и химическом отношении. Биологическое происхождение древесины обуславливает ее сложный химический состав.

Химический состав древесины кратко представлен на рис. 5.1.

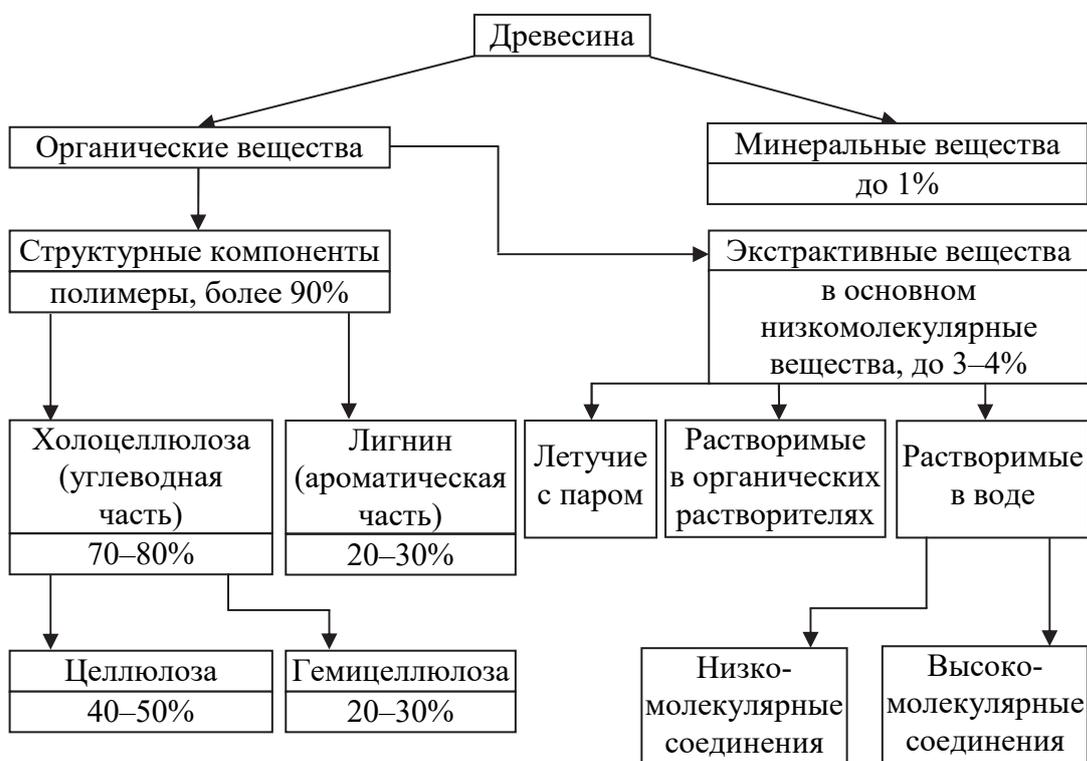


Рис. 5.1. Химический состав древесины

Древесина примерно на 99% состоит из органических веществ. Минеральные вещества составляют обычно до 1%. При сжигании древесины и прокаливании остатка при высокой температуре

(600–800°C) образуется зола. Ее количество характеризует содержание минеральных веществ в древесине.

Элементный состав органической части древесинного вещества у различных древесных пород практически одинаков: 49–50% углерода; 43–44% кислорода; около 6% водорода; 0,1–0,3% азота по отношению к массе абсолютно сухой древесины.

Органические вещества древесины в основном представляют собой высокомолекулярные соединения (полимеры), и лишь сравнительно малую долю составляют низкомолекулярные соединения.

Структурные компоненты – это вещества, образующие клеточную стенку, они представлены исключительно высокомолекулярными соединениями. Структурные компоненты подразделяют на углеводную и ароматическую части. Углеводная часть, представляющая комплекс полисахаридов, называется *холоцеллюлозой*. Массовая доля холоцеллюлозы составляет в древесине примерно 70–80%, причем ее содержание в древесине лиственных пород выше по сравнению с хвойными. В состав холоцеллюлозы входят основной компонент древесины – целлюлоза, а также нецеллюлозные полисахариды – гемицеллюлозы. Древесина хвойных пород содержит меньше гемицеллюлоз, чем древесина лиственных пород.

Целлюлоза – это полисахарид, макромолекула которого построена из повторяющихся звеньев – остатков β-D-глюкопиранозы с общей формулой $(C_6H_{10}O_5)_n$ (рис. 5.2).

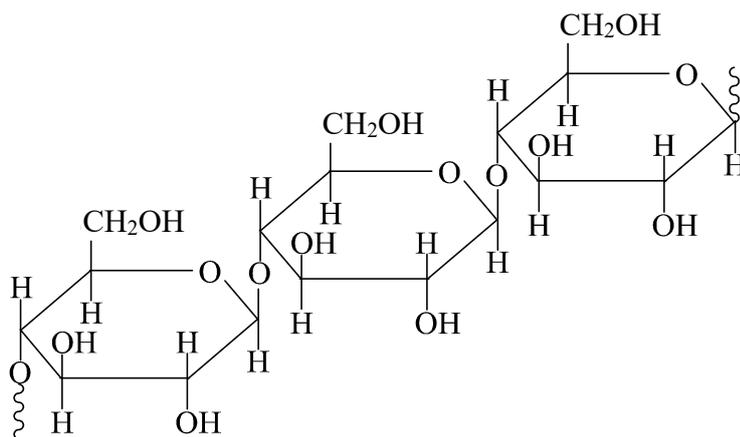


Рис. 5.2. Строение фрагмента молекулы целлюлозы

Свойства целлюлозы зависят от ее химического строения и от физической структуры – формы макромолекул, межмолекулярного взаимодействия, надмолекулярной структуры и фазового и физического состояний.

Средняя степень полимеризации n древесной целлюлозы равна 5000–10 000, хлопковой – до 15 000. Макромолекулы плотно уложены в фибриллы (пучки), образуя плотную кристаллическую фазу (степень кристалличности примерно 70%). Плохо растворяется, трудно гидролизуется. Между макромолекулами целлюлозы и других компонентов древесины за счет водородных связей $-O-H \dots O-$ возникает прочное межмолекулярное взаимодействие, что наряду с химическими связями, кристаллической структурой обуславливает достаточно высокую прочность древесины.

Макромолекулы *гемицеллюлоз* построены из остатков различных моносахаридов, пентоз и гексоз, а также уроновых кислот. Большой частью все нецеллюлозные полисахариды – смешанные полисахариды. В анализе древесины их условно подразделяют на пентозаны $(C_5H_8O_4)_n$ и гексозаны $(C_6H_{10}O_5)_n$. Гемицеллюлозы – это полярные, преимущественно разветвленные, нерегулярные, аморфные, легкогидролизуемые полимеры. Средняя степень полимеризации составляет 50–600.

Ароматическая часть древесины – *лигнин* – представляет собой смесь ароматических полимеров фенольной природы, построенных из фенилпропановых структурных единиц, связанных между собой различными связями (рис. 5.3).

Массовая доля лигнина в древесине составляет 20–30%, причем хвойные породы содержат больше лигнина, чем лиственные. Лигнин – сильно разветвленный, частично сшитый аморфный полимер, который практически не растворим в большинстве органических растворителей. Макромолекулы лигнина химически связаны с макромолекулами гемицеллюлоз. Лигнин придает древесине прочность.

В древесине структурные компоненты тесно связаны между собой связями различного типа. Существуют ковалентные связи (между лигнином и гемицеллюлозами) и силы межмолекулярного взаимодействия (между всеми компонентами), что чрезвычайно затрудняет разделение компонентов и выделение их в чистом виде.

Отношение целлюлозы к различным реагентам определяется не только строением самой макромолекулы, но и ее надмолекуляр-

ной структурой. Единицей надмолекулярной структуры является целлюлозная фибрилла. Фибриллы состоят, в свою очередь, из микрофибрилл, а микрофибриллы – из чередующихся кристаллических и аморфных участков.

В клеточной стенке древесины между микрофибриллами целлюлозы располагаются лигнин и гемицеллюлозы. Часть гемицеллюлоз проникает в кристаллические области целлюлозы и не может быть удалена из древесины без деструкции самой целлюлозы.

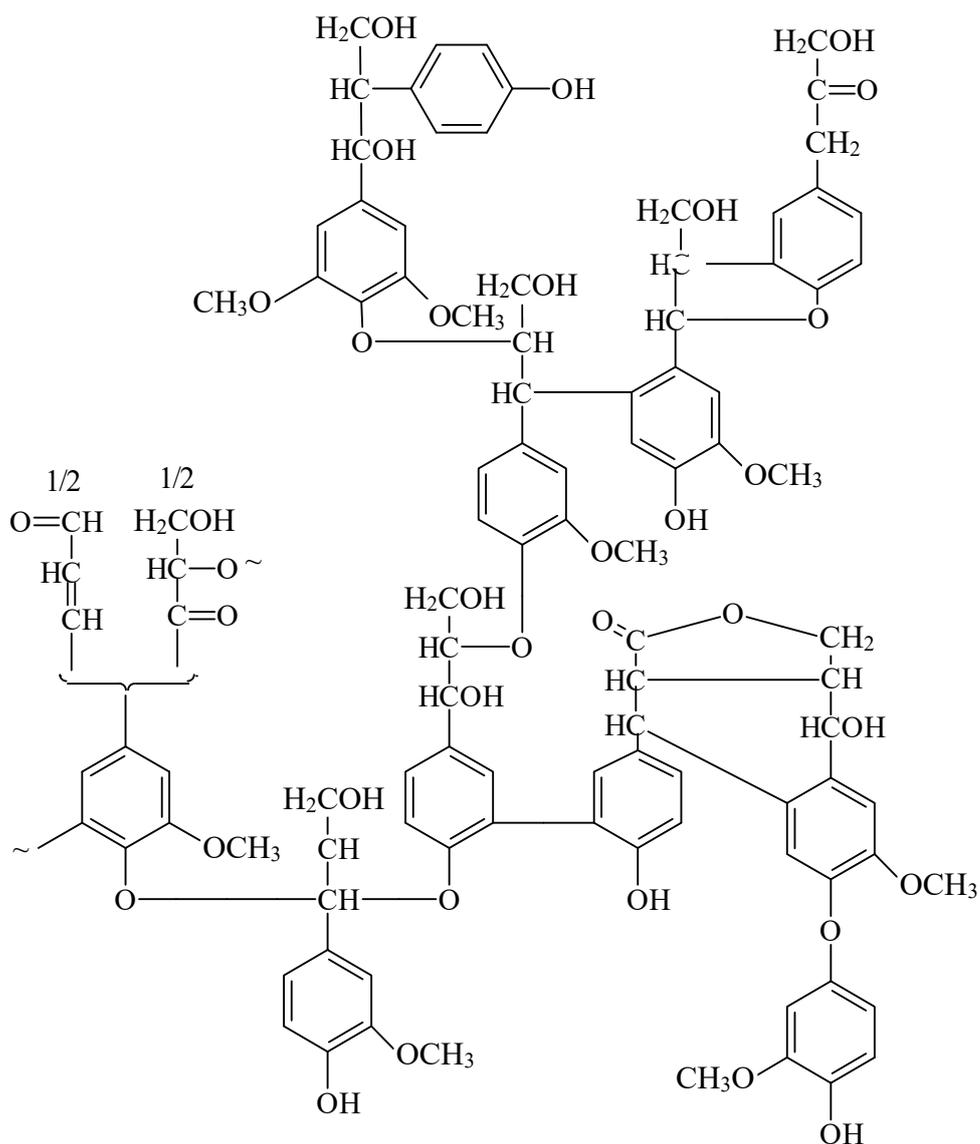


Рис. 5.3. Структура фрагмента хвойного лигнина по Фрейденбергу

Целлюлозу в лабораторных условиях можно выделить непосредственно из древесины обработкой смесью азотной кислоты и этанола при кипячении. Спирт удаляет экстрактивные вещества, лигнин нитруется и окисляется азотной кислотой, а нецеллюлозные полисахариды гидролизуются.

В производстве технических целлюлоз используют сульфитные и щелочные способы делигнификации растительного сырья (так называемая варка целлюлозы), а также делигнификацию действием окислителей для отбеливания технических целлюлоз и в окислительных способах варки целлюлозы.

Экстрактивными веществами называют вещества, которые могут извлекаться (экстрагироваться) из растительных тканей нейтральными растворителями. В состав экстрактивных веществ входят эфирные масла, смолистые вещества, терпены, углеводы, смоляные кислоты, жирные кислоты, жиры, воски, фенольные соединения, танины, пигменты, витамины, липиды и т. д. Экстрактивные вещества, за исключением водорастворимых полисахаридов и полиуронидов, представляют собой низкомолекулярные соединения. Количество экстрактивных веществ и их состав будут определяться не только древесной породой, но и условиями произрастания, возрастом дерева и местоположением в нем взятого для анализа образца. По методу выделения экстрактивные вещества подразделяют на три группы: летучие с паром (эфирные масла); вещества, растворимые в органических растворителях (смолы); и вещества, растворимые в воде.

Экстрактивные вещества играют очень большую роль в жизни дерева: участвуют в процессе фотосинтеза (хлорофилл); служат резервными питательными веществами (крахмал, жиры и др.); обладая фунгицидным, бактерицидным и инсектицидным действием, обеспечивают устойчивость к дереворазрушающим грибам, микроорганизмам и насекомым (фенольные соединения); защищают при повреждениях (живица). Экстрактивные вещества в значительной степени определяют цвет и запах древесины. Содержащиеся в некоторых древесных породах красители делают их древесиной ценным отделочным материалом (красное дерево). При механической переработке древесины экстрактивные вещества могут повлиять на ее обрабатываемость инструментами и привести к их коррозии. Экстрактивные вещества оказывают сильное влияние на проницаемость древесины и тем самым на процессы ее пропитки растворами антисептиков, антипиренов и химических реагентов.



ЛИТЕРАТУРА

1. Азаров, В. И. Химия древесины и синтетических полимеров: учебник для вузов / В. И. Азаров, А. В. Буров, А. В. Оболенская. – СПб.: Лань, 2021. – 620 с.
2. Барунин, А. А. Высокомолекулярные соединения: учеб. пособие / А. А. Барунин, Д. С. Маслобоев, А. А. Фатина. – СПб.: Балт. гос. техн. ун-т, 2015. – 59 с.
3. Выдрина, Т. С. Полимеры и методы их идентификации: учеб. пособие / Т. С. Выдрина. – Екатеринбург: УГЛТУ, 2009. – 92 с.
4. Выдрина, Т. С. Химия высокомолекулярных соединений: учеб. пособие / Т. С. Выдрина. – Екатеринбург: УГЛТУ, 2012. – 180 с.
5. Высокомолекулярные соединения: учеб. пособие / О. Г. Циркина, В. В. Васильев, М. В. Ключев, В. Р. Ополовников. – Иваново: ИГТА, 2008. – 84 с.
6. Горбунова, М. Н. Высокомолекулярные соединения [Электронный ресурс]: учеб. пособие / М. Н. Горбунова, Е. Р. Насибуллина. – Пермь: ПГНИУ, 2023. – Ч. 1. – 108 с.
7. Зуев, В. В. Физика и химия полимеров: учеб. пособие / В. В. Зуев, М. В. Успенская, А. О. Олехнович. – СПб.: СПбГУ ИТМО, 2010. – 45 с.
8. Киреев, В. В. Высокомолекулярные соединения / В. В. Киреев. – М.: Юрайт, 2013. – 602 с.
9. Козлов, Н. А. Физика полимеров: учеб. пособие / Н. А. Козлов, А. Д. Митрофанов. – Владимир: ВГУ, 2001. – 344 с.
10. Кулезнев, В. Н. Химия и физика полимеров: учеб. пособие / В. Н. Кулезнев, В. А. Шершнев. – СПб.: Лань, 2014. – 368 с.
11. Леонович, А. А. Физика и химия полимеров: учеб. пособие для вузов / А. А. Леонович. – СПб.: Лань, 2023. – 104 с.
12. Максанова, Л. А. Полимерные соединения и их применение: учеб. пособие / Л. А. Максанова, О. Ж. Аюрова. – Улан-Удэ: ВСГТУ, 2005. – 344 с.

13. Прокопчук, Н. Р. Органическая химия и высокомолекулярные соединения: учеб.-метод. пособие / Н. Р. Прокопчук, К. В. Вишневецкий. – Минск: БГТУ, 2015. – 126 с.

14. Прокопчук, Н. Р. Химия и физика полимеров: учеб.-метод. пособие / Н. Р. Прокопчук, О. М. Касперович, Е. З. Хрол. – Минск: БГТУ, 2015. – 324 с.

15. Слепнева, Л. М. Физикохимия полимеров: пособие / Л. М. Слепнева. – Минск: БНТУ, 2011. – 135 с.

16. Современные технологии получения и переработки полимерных и композиционных материалов: учеб. пособие / В. Е. Галыгин, Г. С. Баронин, В. П. Таров, Д. О. Завражин. – Тамбов: Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2012. – 180 с.

17. Сутягин, В. М. Химия и физика полимеров: учеб. пособие / В. М. Сутягин, Л. И. Бондалетова. – Томск: ТПУ, 2003. – 208 с.

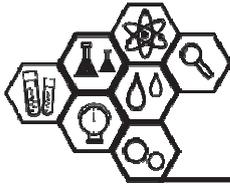
18. Тагер, А. А. Физико-химия полимеров: учеб. пособие / А. А. Тагер; под ред. А. А. Аскадского. – М.: Научный мир, 2007. – 573 с.

19. Тугов, И. И. Химия и физика полимеров / И. И. Тугов, Г. И. Кастрыкина. – М.: Химия, 1989. – 432 с.

20. Утилизация и вторичная переработка тары и упаковки из полимерных материалов: учеб. пособие / А. С. Клинков, П. С. Беляев, В. К. Скуратов [и др.]. – Тамбов: Изд-во ТГТУ, 2010. – 100 с.

21. Черезова, Е. Н. Старение полимеров и полимерных материалов под действием окружающей среды и способы стабилизации их свойств: учеб. пособие: в 2 ч. / Е. Н. Черезова, Н. А. Мукменева, Г. Н. Нугуманова. – Казань: КНИТУ, 2016–2017. – Ч. 1: Старение полимеров и полимерных материалов под действием окружающей среды. – 2016. – 180 с.; Ч. 2: Принципы защиты полимеров от старения. – 2017. – 228 с.

22. Шишонок, М. В. Высокомолекулярные соединения / М. В. Шишонок. – Минск: Выш. шк., 2012. – 535 с.



ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
Глава 1. ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ И ОЛИГОМЕРОВ В ДЕРЕВООБРАБОТКЕ.....	5
Глава 2. ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ О СТРОЕНИИ И СВОЙСТВАХ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ.....	8
2.1. Основные понятия	9
2.2. Номенклатура полимеров	11
2.3. Классификация полимеров	12
2.4. Идентификация полимерных материалов по маркировке	16
2.5. Строение макромолекул полимеров	18
2.6. Молекулярная масса полимеров и молекулярно-массовое распределение	20
2.7. Межмолекулярное взаимодействие в полимерах.....	23
Глава 3. СИНТЕЗ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ	26
3.1. Полимеризация.....	26
3.1.1. Радикальная полимеризация	27
3.1.1.1. Влияние строения мономера на активность его и радикала в процессе полимеризации	34
3.1.1.2. Факторы, влияющие на скорость процесса полимеризации и величину молекулярной массы полимера	36
3.1.1.3. Кинетика реакции радикальной полимеризации	38
3.1.2. Ионная полимеризация	40

3.1.2.1. Катионная полимеризация	41
3.1.2.2. Анионная полимеризация	45
3.1.2.3. Ионно-координационная полимеризация	47
3.1.3. Сополимеризация	49
3.1.4. Технические приемы проведения процессов полимеризации.....	52
3.2. Поликонденсация.....	58
3.2.1. Элементарные стадии процесса поликонденсации	62
3.2.2. Равновесная поликонденсация	64
3.2.3. Побочные процессы при поликонденсации.....	66
3.2.4. Способы проведения поликонденсации.....	68
3.2.5. Неравновесная поликонденсация	71
3.2.6. Ступенчатая, или миграционная, полимеризация. Реакции полиприсоединения.....	76
3.3. Химические реакции полимеров.....	77
3.3.1. Классификация химических реакций полимеров.....	77
3.3.2. Полимераналогичные превращения	77
3.3.3. Процессы сшивания	79
3.3.4. Процессы деструкции	83
3.3.4.1. Химическая деструкция	85
3.3.4.2. Физическая деструкция	88
3.3.4.3. Биологическая деструкция (биодеструкция)	92
3.3.4.4. Старение и стабилизация полимеров.....	93
 Глава 4. ФИЗИКА ПОЛИМЕРОВ	 96
4.1. Конформация и гибкость цепей полимеров.....	96
4.1.1. Тепловое движение в полимерах	98
4.1.2. Факторы, влияющие на гибкость макромолекулы	99
4.2. Надмолекулярная структура полимеров	101
4.2.1. Агрегатные и фазовые состояния полимеров.....	101
4.2.2. Надмолекулярная структура аморфных и кристаллических полимеров	101

4.3. Деформация полимеров	106
4.3.1. Физические состояния полимеров.....	107
4.3.2. Стеклообразное состояние аморфных полимеров.....	112
4.3.3. Высокоэластическое состояние аморфных полимеров.....	116
4.3.4. Вязкотекучее состояние аморфных полимеров.....	120
4.3.5. Кристаллическое фазовое состояние полимеров.....	121
4.3.6. Ориентированные полимеры.....	125
4.4. Растворы полимеров	127
Глава 5. ХИМИЯ ДРЕВЕСИНЫ.....	132
ЛИТЕРАТУРА	137

Учебное издание

Усс Елена Петровна
Шашок Жанна Станиславовна
Лешкевич Анастасия Владимировна

**ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
И ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ**

Учебно-методическое пособие

Редактор *Е. С. Ватеичкина*
Компьютерная верстка *Е. С. Ватеичкина*
Дизайн обложки *П. В. Ковальцова*
Корректор *Е. С. Ватеичкина*

Подписано в печать 12.01.2026. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать ризографическая.
Усл. печ. л. 8,3. Уч.-изд. л. 8,5.
Тираж 82 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.