

A 3D molecular model of a polymer chain is shown against a black background. The model consists of numerous small, multi-colored spheres (red, blue, green, yellow) connected by thin grey rods, representing atoms and bonds. The chain is oriented vertically and appears to be part of a larger, more complex structure. The lighting creates highlights and shadows on the spheres, giving them a three-dimensional appearance.

Мельник Л.І.

ХІМІЯ І ФІЗИКА
ПОЛІМЕРІВ

Київ 2016

**Міністерство освіти і науки України
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут»**

Л.І. МЕЛЬНИК

ХІМІЯ І ФІЗИКА ПОЛІМЕРІВ

Київ 2016

УДК 678.01: 678.07. 541.6 (075.8)

*Гриф «Затверджено Вченою радою НТУУ "КПІ"»
(Протокол № 8 від 30 червня 2016 р.)*

Рецензенти:

Пащенко Є.О., д.т.н., проф. Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля

Савченко Б.М., д.т.н., проф. Київський національний університет технологій та дизайну

Відповідальний редактор:

Круглицька В.Я. к.т.н., проф. Національний технічний університет України "КПІ"

Мельник Л.І. Хімія і фізика полімерів: Навч. посібник – Київ: НТУУ "КПІ" 2016. – 161 с.

У навчальному посібнику в стислій формі викладено наукові основи одержання полімерів; описано їх структуру і її залежність від методів синтезу; відображені питання агрегатних, фізичних та фазових станів в полімерах і фазових переходів в високомолекулярних сполуках; розглянуто фізичні і механічні властивості полімерів у зв'язку з їх структурою, хімічною природою і фізичними станами; наведено основні хімічні реакції полімерів; висвітлені розділи розчинів та пластифікації полімерів; детально описаний розділ хімічних перетворень в полімерах і зокрема деструкція, як один з різновидів цих перетворень, вказані шляхи стабілізації полімерів.

Призначений для студентів хіміко-технологічного факультету НТУУ «КПІ», а також може бути рекомендованим для студентів вищих навчальних закладів спеціальностей «Хімічні технології», та може бути корисний магістрам і аспірантам спеціальності «Технологія переробки полімерних і композиційних матеріалів», при виконанні наукових праць.

This scientific manual briefly represents scientific bases of obtaining polymers; the structure of them and its dependence on methods of synthesis are described; highlighted the questions of aggregative, physical and phasic states in polymers and phasic conversions in high molecular compounds; considered physical and mechanical properties of polymers in accordance to their structure, chemical nature and physical states; adducted the main chemical reactions of polymers; the chapters of solutions and plastification of polymers are revealed; the chapter of chemical alterations in polymers is described in detail and particularly destruction is described as one of kinds of polymer transformations, specified the ways of polymer stabilization.

Devoted for students of Chemical Technology Faculty of National Technical University of Ukraine "Kyiv Polytechnic Institute" and can be recommended for students of higher education institution directed in specialization "Chemical Technology" and can be useful both for master's degree and postgraduate students specialized in "Technology of Reprocessing Polymer and Composite Materials" while carrying out scientific researches.

ISBN

ЗМІСТ

Перелік умовних скорочень	6
ТЕМА 1. ОСНОВИ БУДОВИ ПОЛІМЕРІВ	
1.1. Загальні поняття курсу.....	7
1.2. Особливості властивостей полімерів.....	8
1.3. Класифікація полімерів.....	8
1.4. Природа зв'язків між ланками в макромолекулах.....	16
1.5. Молекулярна маса і молекулярно-масовий розподіл полімерів.....	18
1.6. Фракціонування полімерів.....	21
1.7. Молекулярні характеристики олігомерів.....	22
1.8. Конфігурація макромолекул.....	23
1.9. Конформація макромолекул.....	25
1.10. Гнучкість макромолекул.....	27
1.10.1. Термодинамічна і кінетична гнучкості ланцюгів.....	29
1.10.2. Фактори, що визначають гнучкість макромолекул.....	33
1.11. Молекулярна і надмолекулярна структури полімерів.....	35
Контрольні запитання та завдання	39
ТЕМА 2. СПОСОБИ СИНТЕЗУ ПОЛІМЕРІВ	
2.1. Полімеризація.....	40
2.1.1. Радикальна полімеризація.....	41
2.1.2. Кінетика радикальної полімеризації.....	46
2.1.3. Радикальна сополімеризація.....	48
2.1.3.1. Визначення констант сополімеризації.....	51
2.1.4. Іонна полімеризація.....	54
2.1.4.1. Аніонна полімеризація.....	55
2.1.4.2. Катіонна полімеризація.....	59
2.1.4.3. Координаційно-іонна полімеризація.....	64
2.1.5. Полімеризація з розкриттям циклу.....	67
2.2. Поліконденсація.....	71
2.2.1. Класифікація поліконденсації.....	72
2.2.2. Мономери, що вступають в реакцію поліконденсації.....	73
2.2.3. Процеси, що супроводжують поліконденсацію.....	73
2.2.4. Реакції, що ускладнюють поліконденсацію.....	74
2.2.5. Кінетика поліконденсації.....	75
2.2.6. Фактори, що впливають на молекулярну масу продуктів поліконденсації.....	76
2.3. Поліприєднання (ступінчаста полімеризація).....	79
2.4. Способи проведення полімеризації.....	81
2.5. Способи проведення поліконденсації.....	86

Контрольні запитання та завдання	89
ТЕМА 3. АГРЕГАТНІ І ФАЗОВІ СТАНИ ПОЛІМЕРІВ	
3.1. Характеристика агрегатних станів.....	90
3.2. Характеристика фазових станів.....	91
3.3. Фазові переходи.....	92
3.3.1. Кристалізація і склування полімерів.....	93
3.3.2. Здатність полімерів до кристалізації.....	94
3.3.3. Механізм і кінетика кристалізації.....	96
Контрольні запитання та завдання	98
ТЕМА 4. ФІЗИЧНІ СТАНИ ПОЛІМЕРІВ	
4.1. Фізичні стани полімерів.....	99
4.2. Деформації полімерів.....	104
4.2.1. Деформація аморфних та кристалічних полімерів.....	107
4.3. Особливості склоподібного стану полімерів.....	108
4.3.1. Особливості механічних властивостей полімерів в склоподібному стані.....	109
4.4. Особливості високоеластичного стану полімерів.....	110
4.5. Особливості в'язкотекучого стану полімерів.....	112
Контрольні запитання та завдання	114
ТЕМА 5. РОЗЧИНИ ПОЛІМЕРІВ	
5.1. Розчини полімерів.....	115
5.2. Набухання.....	118
5.3. Розбавлені розчини полімерів.....	119
5.4. Концентровані розчини полімерів.....	120
5.5. Драгли.....	121
5.5.1. Властивості драглів.....	123
5.6. В'язкість розчинів полімерів.....	124
Контрольні запитання та завдання	128
ТЕМА 6. ПЛАСТИФІКАЦІЯ ПОЛІМЕРІВ	
6.1. Суть процесу пластифікації.....	129
6.2. Термодинамічний аспект пластифікації.....	130
6.3. Механізми та ефективність пластифікуючої дії.....	131
6.4. Фактори, що впливають на ефективність пластифікуючої дії і вимоги до пластифікаторів.....	135
Контрольні запитання та завдання	136
ТЕМА 7. ХІМІЧНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ПОЛІМЕРІВ	
7.1. Особливості хімічних реакцій полімерів.....	137
7.2. Хімічні перетворення полімерів без зміни ступеня полімеризації... 7.2.1. Внутрішньомолекулярні перетворення.....	141

7.2.2. Полімераналогічні перетворення.....	143
7.3. Хімічні перетворення зі збільшенням ступені полімеризації.....	144
7.3.1. Зшивання макромолекул.....	144
7.3.2. Отвердження полімерів.....	147
7.3.3. Одержання блок- і привитих сополімерів.....	149
7.4. Хімічні перетворення із зменшенням ступеня полімеризації.....	152
7.4.1. Деструкція полімерів.....	153
7.4.1.1. Фізична деструкція полімерів.....	155
7.4.1.2. Деструкція під дією хімічних агентів.....	156
7.5. Стабілізація полімерів.....	159
Контрольні запитання та завдання.....	160
Список використаних джерел.....	161

Перелік умовних скорочень

Me	- метал
k	- константа швидкості реакції
r	- константа сополімеризації
НМС	- низькомолекулярна сполука
ВМС	- високомолекулярна сполука
НМР	- низькомолекулярна рідина
ВМР	- високомолекулярна рідина
E	- деформація
P	- ступінь полімеризації
R*	- радикал
D	- реакційна здатність радикалу
Q	- реакційна здатність мономеру
MM	- молекулярна маса
ММР	- молекулярно-масовий розподіл
МЧР	- молекулярно-числовий розподіл
ППА	- поліакриламід
ПАР	- поверхнево активна речовина
ПАН	- поліакрилонітрил
ПБ	- полібутадиєн
ПВА	- полівінілацетат
ПВС	- полівініловий спирт
ПВХ	- полівінілхлорид
ПП	- поліпропілен
ПММА	- поліметилметакрилат
ПІБ	- поліізобутилен
ПЕ	- поліетилен
ПС	- полістирол
ВА	- вінілацетат
ПЕТФ	- поліетилентерифталат
ЯМР	- ядерно магнітний резонанс
ППЗ	- подвійне променезаломлення
T _T	- температура текучості
T _c	- температура склування
T _{кр}	- температура крихкості
T _p	- температура розм'якшення
α	- ступінь набухання

ТЕМА 1. ОСНОВИ БУДОВИ ПОЛІМЕРІВ

1.1. Загальні поняття курсу

Полімери (від грец. *поли* – багато, *мерос* – частина) – природні і синтетичні сполуки, молекули яких складаються з великої кількості однакових або різних за будовою атомних угруповань, що багаторазово повторюються, сполучених між собою хімічними або координаційними зв'язками в довгі лінійні або розгалужені ланцюги.

Оскільки молекула полімеру має великі розміри та високу молекулярну масу ($M > 5000 - 10000$), то молекулу прийнято називати макромолекулою, а самі полімери – високомолекулярними сполуками (**ВМС**). Однак не усі речовини з високою молекулярною масою відносяться до полімерів, а лише ті які мають ланцюгову будову.

Складова ланка, елементарна ланка – група атомів, за допомогою яких можна описати будову полімеру. Ланками ланцюга можуть бути як окремі атоми, так і групи атомів (наприклад, полімерна сірка $-S-S-S-$ і поліетилен $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$).

Ступінь полімеризації (n) – число ланок, що повторюються в ланцюзі. Вона визначає молекулярну масу полімеру (M)

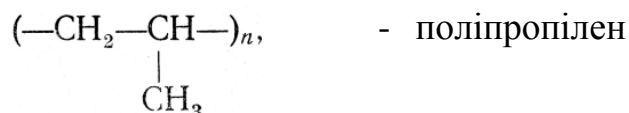
$$M = m \cdot n$$

де m – молекулярна маса ланки.

Макромолекула – молекула полімеру, яка складається з елементарних ланок, що багаторазово повторюються.

Мономери – вихідні речовини для синтезу полімерів, їх молекулярна маса не більше 500.

Мономерна ланка – елементарна ланка мономеру, якщо під час синтезу він повністю входить до складу цієї ланки, наприклад:



Якщо під час синтезу полімеру виділяються низькомолекулярні сполуки, то будова елементарної ланки не збігається з будовою мономеру і таку ланку назвати мономерною не можна.

Олігомер – це суміш полімергомологів, що піддаються фракціонуванню (поділу), і характеризується комплексом властивостей як низькомолекулярних сполук (НМС) так і ВМС. Кількість елементарних ланок в олігомері від декількох одиниць до декількох десятків ($n=3...100$) і $M > 500 - 5000$.

Співполімер (сополімер) – полімери макромолекула яких складаються з різних елементарних ланок [1].

Полідисперсність – неоднорідність молекулярної маси полімеру, яка залежить від складу полімеру. Якщо полімер складається з макромолекул різної довжини, з різною молекулярною масою, отже він полідисперсний.

Структура полімеру – стійке взаємне розміщення в просторі усіх утворюючих його елементів, їх внутрішня будова і характер взаємодії між ними. У полімерах структурними елементами є макромолекули.

Надмолекулярна структура – агрегати макромолекул різного ступеня складності і різного часу життя, утворених в результаті дії міжмолекулярних сил.

1.2. Особливості властивостей полімерів

- 1) Полімери не підкоряється закону сталості складу.
- 2) Полімери здатні до волокно й плівкоутворення завдяки витягнутій формі макромолекул.
- 3) Полімери мають велику міцність.
- 4) Полімери мають велику в'язкість через наявність 2 структурних елементів: макромолекули в цілому і її частин (сегментів).
- 5) Для полімерів відсутній газоподібний агрегатний стан, тому що вони розкладаються не досягаючи температури кипіння.
- 6) Полімери – полідисперсні, є макромолекули з різним ступенем полімеризації [1].
- 7) Полімерам характерна анізотропія властивостей (властивості в повздовжньому й перпендикулярному напрямку – різні).
- 8) Набухання передуює розчиненню полімерів.
- 9) Для еластомерів характерні великі зворотні деформації, що дуже перевищують пружну деформацію низькомолекулярних речовин.

1.3. Класифікація полімерів

Єдиної точки зору на класифікацію полімерів немає. В основу покладені лише окремі ознаки.

1. За походженням

- а) Природні – ті, що виділенні з природних матеріалів (целюлоза, натуральний каучук).
- б) Штучні – полімери, які одержують при модифікації природних, наприклад нітроклітковина.
- в) Синтетичні – полімери, що одержують шляхом синтезу, наприклад поліетилен, поліпропілен.

2. За числом мономерних ланок в ланцюзі

а) Гомополімери – складаються з однакових елементарних ланок (наприклад – А – А – А).

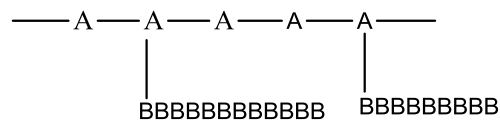
б) Сополімери – з двох чи більше елементарних ланок (наприклад, – А – В – С –).

Сополімери поділяють на:

Статистичні – А – В – В – А – В – А – В – В – В – А – (мають нерегулярний розподіл ланок)

Що чергуються – А – А – А – А – В – В – В – В – А – А – А – А – (мають регулярний розподіл ланок).

Розрізняють блок-сополімери і привиті полімери. Блок-сополімери мають довгі послідовності ланок кожного типу – АААБББ – і в назві вказується складові ланки (наприклад, полі(стирол-блок-метилакрилат)). Привиті сополімери мають основний ланцюг з ланок одного мономера, а боковий – з ланок іншого мономеру.



3. За структурною формою

а) Лінійні – мають ланцюги з вираженою асиметрією [2].

б) Розгалужені – мають довгомірний основний ланцюг з боковими відгалуженнями.

в) Сітчасті мають довгі ланцюги, з'єднані хімічними зв'язками.

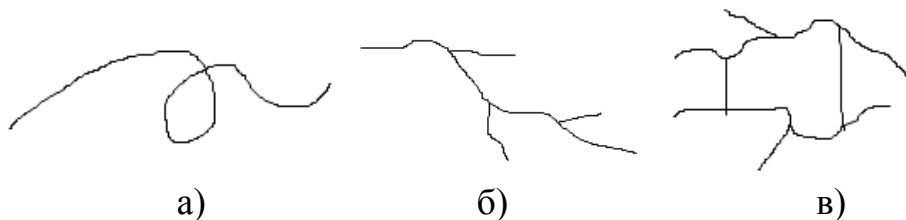


Рис. 1 – Схематичне зображення будови полімерів:

а – лінійних; б – розгалужених; в – сітчастих.

4. За типам реакції одержання

а) Полімеризаційні – одержані з низькомолекулярних сполук (мономерів) за допомогою реакції полімеризації. Хімічний склад таких полімерів однаковий зі складом низькомолекулярних сполук (мономерів), з яких отриманий полімер, тому що реакції полімеризації протікають без виділення побічних продуктів. Типовими представниками їх є: поліетилен, полівінілхлорид, полістирол та ін.

б) Поліконденсаційні – одержані з низькомолекулярних сполук за допомогою реакцій поліконденсації, що протікають з виділенням побічних

продуктів (води, спирту й ін.). У зв'язку з цим хімічний склад таких полімерів відрізняється від складу вихідних продуктів (мономерів). До поліконденсаційних сполук належать поліаміди, поліефіри, епоксидні, фенолоформальдегідні смоли та ін.

5. По відношенню до дії підвищених температур

а) Термопласти – високомолекулярні сполуки, які при нагріванні (вище температур плавлення чи розм'якшення) змінюють свої фізичні властивості і переходять зі склоподібного в високоеластичний чи в'язкотекучий стан. Ці переходи носять зворотний характер та можуть повторюватися багато разів. До матеріалів такого типу відносяться поліетилен, полівінілхлорид, полістирол, поліаміди, полікарбонати й ін.

б) Терморектопласти – високомолекулярні сполуки, що під дією підвищених температур змінюють свої і фізичні і хімічні властивості. Цей процес необоротний, початкові властивості і здатність плавитися не відновлюються. Їх отвердження – результат хімічних реакцій утворення тривимірних полімерів (внаслідок зшивання лінійних молекул в просторові структури, що відбувається з допомогою зшиваючих агентів або за рахунок активних груп самих полімерів). Ректопласти під час нагрівання до відповідних температур переходять у неплавкі та нерозчинні стани. До матеріалів такого типу відносяться епоксидні, фенолформальдегідні, кремнійорганічні полімери [3].

6. За будовою основного ланцюга

а) Гомоланцюгові – полімери мають основний ланцюг з однакових атомів (наприклад, з сірки $-S-S-S-$, вуглецю $-C-C-C-$, фосфору $-P-P-P-$). Полімери, побудовані з атомів вуглецю називаються *карболанцюговими*.

б) Гетероланцюгові – полімери мають основний ланцюг з різних атомів (наприклад $=C=O-$, $-Si-O-$, $-P=N-$).

Стійкість гомоланцюгових та гетероланцюгових полімерів залежить від міцності зв'язку між атомами. Найбільш міцними являються зв'язки між атомами вуглецю, а найменш міцними являються зв'язки між атомами азоту та між атомами кисню, решта елементів може утворювати гомоланцюгові полімери (наприклад, $-S-S-S-$, $-C-C-C-$, $-P-P-P-$, $-Te-Te-Te-$). В гетероланцюгових полімерів енергія зв'язку між атомами більша ніж у гомоланцюгових. Тому гетероланцюгові полімери плавляться при високих температурах та володіють високими показниками міцності.

7. За хімічним складом ланцюга

а) Органічні – в основному ланцюзі містять атоми вуглецю, а також кисню, азоту та сірки. В бокові групи можуть входити водень і галогени,

з'єднані безпосередньо з вуглецем чи інші атоми, безпосередньо не з'єднані з вуглецем в основному ланцюзі.

б) Неорганічні – мають основний ланцюг з неорганічних атомів і не мають органічних бокових груп.

в) Елементоорганічні – містять у складі ланцюга неорганічні атоми (*Si, Ti, Al*), що сполучаються з органічними радикалами (*CH₃, C₆H₅, CH₂*). Ці радикали додають матеріалу міцність і еластичність, а неорганічні атоми повідомляють підвищену теплостійкість. Найпоширенішими є силіційорганічні полімери (силікони), які залежно від хімічної будови ланцюга діляться на **три класи**:

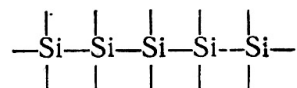
1) полімери з неорганічними головними ланцюгами макромолекул, що складаються з атомів кремнію і атомів кисню або сірки, що чергуються; атоми вуглецю входять лише до складу груп, що обрамляють ланцюг;

2) полімери з органічними головними ланцюгами; атоми силіцію входять лише до складу замісників;

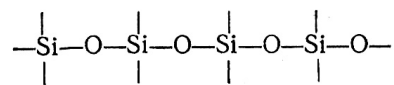
3) полімери з органо-неорганічними основними ланцюгами.

Серед елементоорганічних полімерів найбільше застосування знайшли *кремнійорганічні полімери* – високомолекулярні сполуки, в основному ланцюгу макромолекул яких є атоми кремнію. Залежно від будови основного ланцюга їх поділяють на:

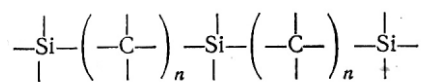
- Полісилани, основний ланцюг яких складається лише з атомів кремнію:



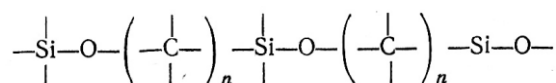
- Полісилоксани, які в основному ланцюгу макромолекул містять атоми кремнію, що чергуються з атомами кисню:



- Полікарбосилани, в основному ланцюгу яких, крім атомів кремнію, є і атоми вуглецю:

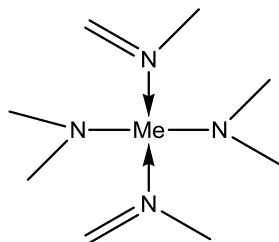
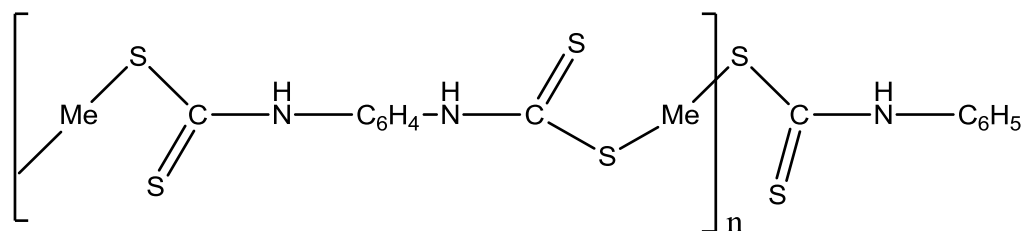


- Полікарбоксілоксани, основний ланцюг яких складається з атомів кремнію, кисню і вуглецю:



г) Координаційні (*хелатні*) полімерами – високомолекулярні речовини, основна макромолекула яких побудована з ланок, що являють собою хелатні,

внутрішньомолекулярні цикли. Хелатний цикл утворюють іон металу (комплексоутворювача) і різні органічні ліганди, між якими є донорно-акцепторний зв'язок [4]. Нижче наведені формули деяких хелатних полімерів, комплексоутворювачем у яких можуть бути *Zn, Ni, Cd, Cu, Fe*:



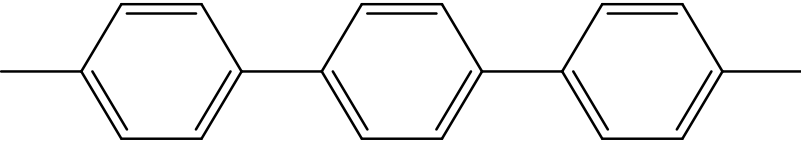
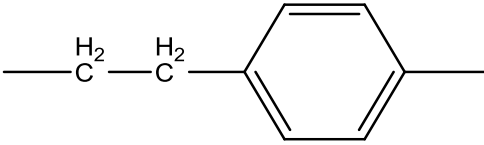
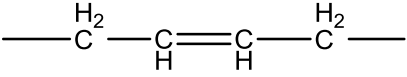
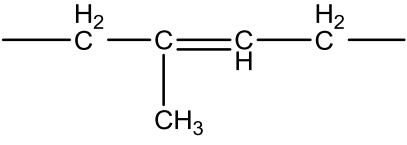
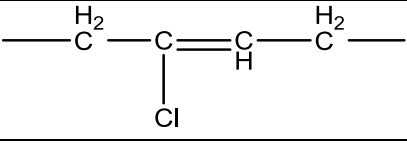
Полімери кожного класу поділяють на *гомоланцюгові* та *гетероланцюгові*.

Гомоланцюгові полімери

Органічні гомоланцюгові полімери поділяють на *аліфатичні* (граничні та не граничні), *ароматичні* і *жирноароматичні* вуглеводні, галогенопохідні, спирти, кислоти, аміди, ефіри, нітриди та ін. (табл. 1).

Таблиця 1 – Приклади органічних гомоланцюгових полімерів

Аліфатичні граничні полімери			
ПП	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{---C---C---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	ПАА	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{---C---C---} \\ \\ \text{O=C---NH}_2 \end{array}$
ПВХ	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{---C---C---} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	ПВА	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{---C---C---} \\ \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{---C---CH}_3 \end{array}$
ПВС	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{---C---C---} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	ПАН	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{---C---C---} \\ \\ \text{C}\equiv\text{N} \end{array}$
ПВАМ	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{---C---C---} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	ПНЕ	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{---C---C---} \\ \\ \text{NO}_2 \end{array}$
ПЕ	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \\ \quad \\ \text{---C---C---} \end{array}$	ПТФЕ	$\begin{array}{c} \text{F}_2 \quad \text{F}_2 \\ \quad \\ \text{---C---C---} \end{array}$

Ароматичні	
Поліфенілен	
Жирноароматичні	
Поліетиленфенілен	
Аліфатичні не граничні	
Полібутадиєн	
Поліізопрен	
Поліхлоропрен	

Неорганічні гомоланцюгові полімери отримані лише з елементів 3 - 6 групи періодичної системи. Найбільш широке застосування на практиці з них мають полімери з елементів 4 і 6 групи (див. табл. 2)

Таблиця 2 – Приклади гомоланцюгових неорганічних полімерів

Карбін	$\text{---C}\equiv\text{C---C}\equiv\text{C---}$
Кумулен	=C=C=C=C=
Полісилан	$\text{---Si(H}_2\text{)---Si(H}_2\text{)---Si(H}_2\text{)---Si(H}_2\text{)---}$
Полігерман	$\text{---Ge(H}_2\text{)---Ge(H}_2\text{)---Ge(H}_2\text{)---Ge(H}_2\text{)---}$
Полісірка	$\text{---S---S---S---S---}$

Органічні гетероланцюгові полімери поділяють на класи в залежності від природи їх функціональних груп, що повторюються в основному ланцюзі. Розрізняють *киснево-, азото-, сірковмісні сполуки* (табл. 3). Вони можуть бути аліфатичними чи ароматичними в залежності від угруповань між функціональними групами.

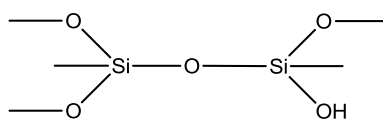
Таблиця 3 – Приклади органічних гетероланцюгових полімерів

Функціональна група	Полімер	
	Назва класу	Представники
Кисневомісні		
Проста поліефірна	Прості поліефіри (етери)	$\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---}$
Складноєфірна	Складні поліефіри (естери)	$\text{---O---}\left(\text{CH}_2\right)_2\text{---O---CO---C}_6\text{H}_4\text{---CO---}$
Азотовмісні		
Амідна	Поліаміди	$\text{---NH---R'---NH---}\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{---R''---}\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{---}$
Сечовинна	Полісечовини	$\text{---NH---}\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{---NH---}\left(\text{---CH}_2\right)_9\text{---}$
Уретанова	Поліуретани	$\text{---}\left(\text{---CH}_2\right)_6\text{---NH---}\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{---O---}\left(\text{---CH}_2\right)_6\text{---}$
Сірковмісні		
Тіоефіонна	Полісульфіди	$\text{---S---CH}_2\text{---CH}_2\text{---}$
Сульфонова	Полісульфони	$\text{---}\left(\text{---CH}_2\right)_8\text{---SO}_2\text{---}$

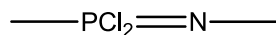
Неорганічні гетероланцюгові полімери побудовані з елементів 3 - 6 групи періодичної системи.

Наприклад:

Полікремнієва кислота



Поліфосфонітрилхлорид

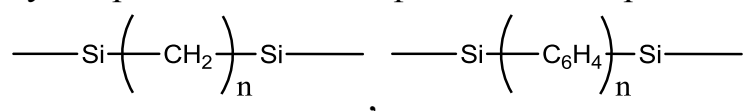


Елементоорганічні гетероланцюгові полімери можуть мати основний ланцюг неорганічний, а обрамлення – у вигляді органічних груп (див. табл.4)

Таблиця 4 – Приклади елементоорганічних гетероланцюгових полімерів

Поліорганосилоксани	$\text{---SiR}_2\text{---O---}$
Поліалюмоорганосилоксани	$\text{---SiR}_2\text{---O---Al(R')---O---SiR}_2\text{---}$
Полікарбосилани	$\text{---SiR}_2\text{---CR}_2'\text{---SiR}_2\text{---}$
Полікарбосилоксани	$\text{---SiR}_2\text{---O---CR}'_2\text{---O---SiR}_2\text{---}$

У полікарбонатів і полікарбоксілоксанів між атомами кремнію можуть бути розташовані аліфатичні та ароматичні ланцюги [2]. Наприклад,



8. За полярністю зв'язків

а) Полярні – розчиняються в полярних розчинах.

б) Неполярні – розчиняються в неполярних розчинах.

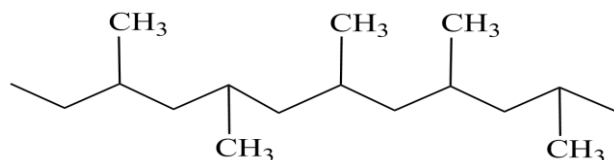
Полярність є важливою характеристикою полімерів. Вона визначає їх експлуатаційні та діелектричні властивості, стійкість до високих температур і агресивних середовищ. Кількісно ступінь полярності оцінюється дипольним моментом (μ), що дорівнює добутку заряду (q) на відстань (r) між зарядами. Дипольний момент макромолекули дорівнює векторній сумі дипольних моментів полярних груп у ланцюзі.

До полярних відносять полімери, що містять групи з полярними зв'язками (C—OH , C—COOH , C—CN , C—CONH_2 , C—Cl). Полярними полімерами являються ПВС, ПАК, ПАН, ПАА, ПВХ.

Неполярними полімерами являються ПЕ, ПП, ПС, ПБ.

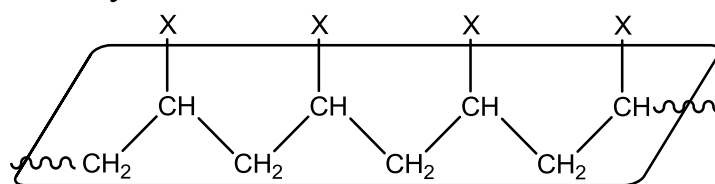
9. За регулярністю просторового розташування бічних замісників

а) Нерегулярні (атактичні) у них елементарні ланки типу $\text{—CH}_2\text{—CHX—}$ з'єднані між собою в довільному порядку: «голова до голови»; «голова до хвоста»:

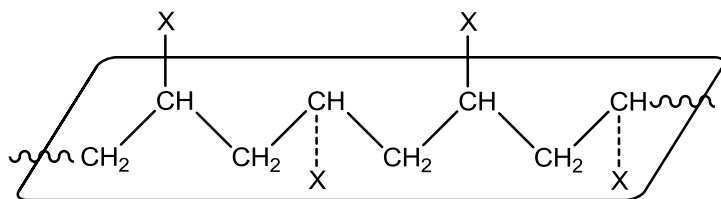


б) Стереорегулярні. Вони мають тільки єдиний тип приєднання стереорегулярне розміщення атомів, що заміщають атоми вуглецю: або всі атоми заміщення розташовані по один бік площини зв'язку —C—C— (ізотактичні), або розташування замісників строго чергується по обидва боки площини зв'язку —C—C— (синдіотактичні).

Ізотактична структура утворюється, коли всі замісники розташовані з одного боку від площини основного ланцюга макромолекули [5].



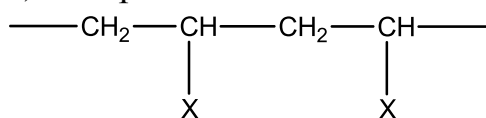
Синдіотактична структура утворюється при правильному чергуванні положення замісників X відносно площини основного ланцюга.



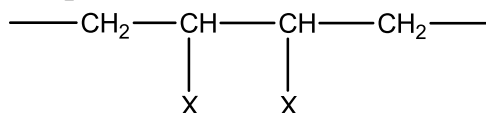
Нерегулярність макромолекули може зумовлюватися різними причинами:

– *По-перше*, способом послідовного приєднання один до одного тих самих мономерних ланок. Так, за реакції полімеризації ланки можуть з'єднуватися двома різними способами:

1) приєднання «голови до хвоста»:



2) приєднання «хвіст до хвоста»:



Під час полімеризації полімери здебільшого з'єднуються способом «голова до хвоста», однак окремі мономерні ланки в деяких ділянках макромолекул з'єднуються іншим способом, що порушує регулярність макромолекул.

– *По-друге*, нерегулярність ланцюга може зумовлюватися різним ступенем розгалуженості, тому що місця приєднання бічного ланцюга, кількість відгалужень і їхня довжина можуть бути різними. Розгалужені полімери побудовані дуже нерегулярно.

– *По-третє*, нерегулярність ланцюга може бути наслідком безладного чергування мономерних ланок різної хімічної будови. Цей вид нерегулярності найчастіше спостерігається в сополімерах, оскільки за спільної полімеризації молекули полімерів можуть з'єднуватися хаотично.

1.4. Природа зв'язків між ланками в макромолекулах

В полімерах зустрічаються зв'язки різних типів:

1. Ковалентні зв'язки, є достатньо міцними і можуть виникати, як між атомами одного елемента, як наприклад в молекулі поліетилену $(-CH_2-CH_2-(CH_2-CH_2)_n-)$, так і між атомами різних елементів, як наприклад, в капролактамі $-[NH-(CH_2)_6-CO]-$, в якому зв'язки $-C-C-$ чергуються зі зв'язками $-C-N-$.

В біологічних полімерах зустрічаються в основному такі типи ковалентних зв'язків:

а) *пептидний зв'язок* у білках ($-CO-NH-$), який приймає участь в формуванні основного ланцюга білкової молекули;

б) *дисульфідний зв'язок* в білках ($-S-S-$), який приймає участь у формуванні третинної структури білків.

в) *фосфорнодифірний зв'язок* ($-O-P-O-$) в нуклеїнових кислотах забезпечує формування первинної структури ДНК та РНК.

г) *глікозидний зв'язок* ($-C-O-$) в полісахаридах, який забезпечує утворення ланцюгів крохмалю, целюлози, гепарину та інших складних вуглеводів.

д) *поліпренільний зв'язок* ($=C-C=$) рослинних латексів, який забезпечує об'єднання ізопренових елементів в довгий ланцюг.

2. Міжмолекулярні зв'язки:

а) *водневі зв'язки* – мають невелику енергію і забезпечують міжмолекулярні зв'язки між атомом водню та атомом електронегативного елемента в різних ланцюгах, або в різних частинах одного ланцюга. Так водневий зв'язок ($-C=O \cdot \cdot \cdot HN-$) приймає участь в утворенні альфа-спіралі в молекулі білка. В нуклеїнових кислотах водневі зв'язки забезпечують комплементарні взаємодії між азотистими основами нуклеотидів.

б) *Ван-дер-Ваальсові зв'язки* – це слабкі зв'язки:

- диполь-дипольні взаємодії;
- індукційні взаємодії (вони обумовлені наведенням у замісника дипольного моменту);
- лондонівські або дисперсійні взаємодії (вони обумовлені нерівномірним розподілом електронної густини у близько діючих функціональних групах. Ці сили приймають участь у формуванні просторової будови бокових ланцюгів молекул ВМС і четвертинної структури білкових молекул.

3. Електростатичні взаємодії обумовлені притягуванням різнойменно заряджених груп атомів. В білках такі зв'язки виникають між протонною аміногрупою ($-NH_3^+$) одного ланцюга та іонізованою карбоксильною групою ($COO-$) іншого ланцюга. Утворення іонних зв'язків визначається pH середовища, яке впливає на ступінь іонізації дисоціюючих груп.

4. Гідрофобні взаємодії, тип дисперсійних взаємодій, що виникають між неполярними замісниками полімеру. В їх основі лежить прагнення молекул води утворити як можна більше водневих зв'язків, тому неполярні

частини молекули, що не взаємодіють з молекулами води, зближуються між собою і намагаються зайняти найменший об'єм.

Ланки, що повторюються, в макромолекулах з'єднані між собою хімічними ковалентними та координаційними зв'язками. Координаційні зв'язки утворюються в результаті донорно-акцепторної взаємодії. В цьому випадку донорами виступають атоми, що здатні віддати електрони для утворення зв'язку (*O, N, S, F, Cl*), а акцепторами електронів являються метали всіх груп Періодичної системи (окрім п'ятої). Полімери, ланки яких з'єднані координаційними зв'язками, називають *координаційними, хелатними* чи *клішневидними*. Хімічні та координаційні зв'язки мають малу довжину 0,1–0,2 нм та високу енергію (табл. 5). За величиною енергія зв'язку значно перевищує енергію інших типів зв'язків (табл. 6) [2].

Таблиця 5 – Значення енергії σ -зв'язків

Зв'язок	Енергія зв'язку, кДж / моль
C–C	336
C–Si	241
C–S	258
Si–Si	189

Таблиця 6 – Енергії різних типів зв'язків

Тип зв'язку	Енергія зв'язку, кДж / моль
Хімічний: іонний	590–1050
ковалентний	до 710
металічний	110–350
Водневий	до 50
Дисперсійний	до 40
Орієнтаційний	до 20
Індукційний	до 2

1.5. Молекулярна маса і молекулярно-масовий розподіл полімерів

Більшість синтетичних полімерів складається з макромолекул різної довжини, тобто являються *полідисперсними* внаслідок статистичного (випадкового) характеру елементарних реакцій синтезу і можливості деструкції макромолекул. Біополімери зазвичай однорідні за молекулярною масою (ММ), проте при виділенні полімерів деякі зв'язки руйнуються і біополімери становляться полідисперсними.

Внаслідок полідисперстності полімери характеризують середнім значенням ММ і в залежності від типу усереднення розрізняють *середньочислову* і *середньомасову* ММ. Існують і інші типи усереднення, так при дослідженні гідростатичних властивостей полімерів визначають середньогідродинамічні ММ, при зміні в'язкості (*середньов'язкісна* – \overline{M}_η), константи седиментації (*середньоседиментаційна* – \overline{M}_s) чи коефіцієнта дифузії (*середньодифузійна* – \overline{M}_D).

Середньочислова молекулярна маса визначається співвідношенням:

$$\overline{M}_n = M_1x_1 + M_2x_2 + \dots + M_nx_n = \sum_{i=1}^N M_i x_i$$

де N – число макромолекул, x_i – числова частка макромолекул з молекулярною масою M_i , $x_i = \frac{N_i}{\sum N_i}$.

Експериментально \overline{M}_n визначають методами, в основі яких покладено колігативні властивості розчинів (ті, що залежать від кількості часток). До таких властивостей відносять осмометрію, криоскопію, ебуліоскопію і аналіз кінцевих груп.

Середньомасова молекулярна маса визначається співвідношенням:

$$\overline{M}_\omega = M_1\omega_1 + M_2\omega_2 + \dots + M_n\omega_n = \sum_{i=1}^N M_i \omega_i$$

де N – число макромолекул, ω_i – масова частка макромолекул з молекулярною масою M_i , $\omega_i = \frac{N_i M_i}{\sum N_i M_i}$.

Експериментально \overline{M}_ω визначають методом світлорозсіювання. Величина $\overline{M}_\omega > \overline{M}_n$ для полідисперсного зразку і $\overline{M}_\omega = \overline{M}_n$ для монодисперсного зразку. Значення \overline{M}_ω більш чутливі до наявності в зразку високомолекулярних фракцій, а \overline{M}_n – до наявності низькомолекулярних фракцій.

Відношення $\overline{M}_\omega / \overline{M}_n = K_D$ називається *показником полідисперстності*. Якщо зразок монодисперсний, то $K_D = 1$ (рідкісний випадок). Для більшості синтетичних та природних полімерів $K_D > 1$, тобто полімери полідисперсні, причому K_D може змінюватись в широких межах (від 2 до 20). Значення

показника полідисперсності K_D пов'язані з механізмом утворення полімеру. Так $K_D = 1,5$ для продукту радикальної полімеризації при обриві ланцюга рекомбінацією і $K_D = 2$ – при обидві ланцюга диспропорціонуванням. Для полімерів, отриманих поліконденсацією:

$$K_D = 1+X,$$

де X – конверсія. При $X \rightarrow 1$ (100%) $K_D = 2$.

Для характеристики полідисперсності полімерів, окрім показника полідисперсності, використовують криві *молекулярно-масового розподілу* (ММР). Розрізняють інтегральні та диференціальні функції ММР (рис. 2), які можуть бути числовими та масовими. Інтегральна крива ММР – це залежність між ММ та інтегральною масовою (або числовою) часткою фракцій полімеру.

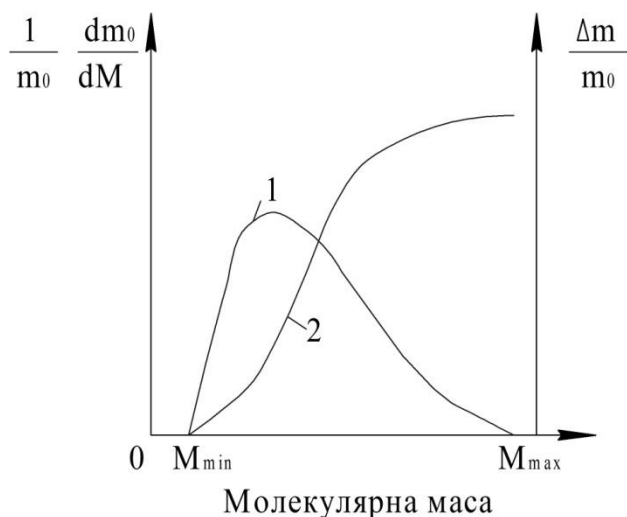


Рис. 2 – Криві інтегрального (2) та диференціального (1) масового ММР полімеру: $\Delta m / m_0$ – відносна інтегральна частка фракцій, $(1/m_0) \cdot (dm/dM)$ – масова частка фракцій.

Диференціальна крива ММР являю собою залежність ММ від масової (молекулярно-масовий розподіл (ММР) (рис. 3 крива 2)) або числової частки фракції (молекулярно-числовий розподіл (МЧР) (рис. 3, крива 1). Криві МЧР і ММР не співпадають, тому що на числовий розподіл великий вплив здійснює наявність низькомолекулярних фракцій, а на масовий розподіл впливають високомолекулярні фракції. Абсциса центру ваги площі, що обмежена кривою ММР, дорівнює \overline{M}_w , а абсциса центру ваги площі, обмеженої МЧР, дорівнює \overline{M}_n (див. рис. 3). Криві розподілу можуть мати один (унімодальні), два (бімодальні) чи декілька максимумів (полімодальні).

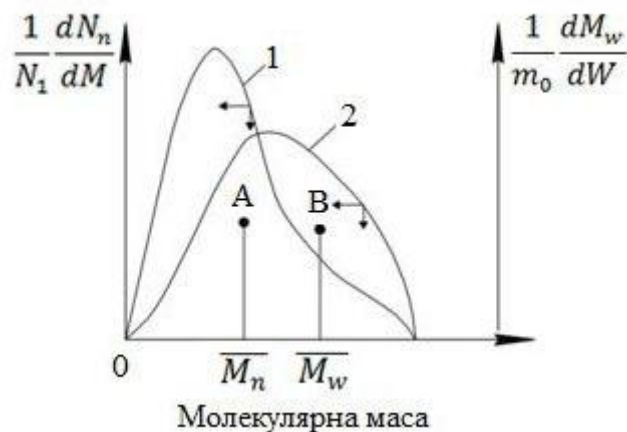


Рис. 3 – Диференціальні криві МЧР (1) та ММР (2).

При однаковій середній ММ полімери можуть мати різний ММР – вузький (на рис. 4, крива 2) та широкий (рис. 4, крива 1).

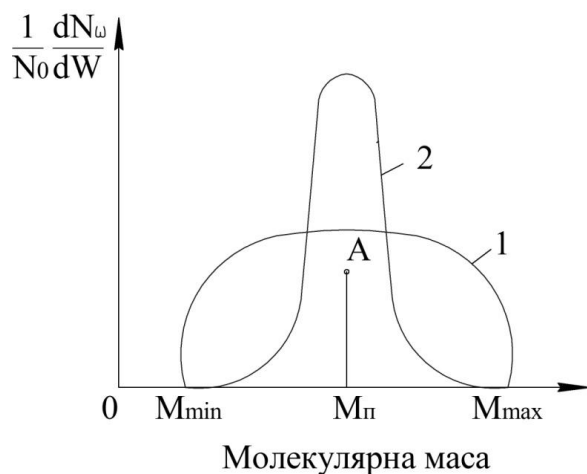


Рис. 4 – Криві ММР з різною полідисперсністю і однаковим значенням середньої ММ: 1 – широким, 2 – вузьким.

1.6. Фракціонування полімерів

Фракціонування дає змогу розділяти зразки полімерів на фракції з різними ММ і використовується для побудови кривих ММР. Розрізняють два типи фракціонування: *препаративне* і *аналітичне*. При препаративному фракціонуванні виділяють окремі фракції і вивчають їх властивості. При аналітичному фракціонуванні отримують криву розподілу без виділення окремих фракцій. До аналітичних методів фракціонування відносять ультрацентрифугування, турбодинамічне титрування, гель-проникаючу хроматографію.

До препаративних методів фракціонування відносяться *фракційне розчинення* та *фракційне осадження*. Ці методи базуються на залежності розчинності полімеру від ММ – зі збільшенням ММ розчинність полімеру зменшується.

Метод фракційного осадження полягає в послідовному осадженні з розчину полімеру фракцій, ММ яких зменшується. Осадження фракцій стимулюють різними способами:

- додаванням агента для осадження до розчину полімеру;
- випарюванням розчинника з розчину полімеру;
- зміною температури розчину, що погіршує якість розчинника.

Метод фракційного розчинення полягає в послідовному екстрагуванні полімеру рядом рідин зі зростаючою розчинюючою здатністю. При цьому фракції, що виділяються мають поступово зростаючу ММ.

Побудова кривих розподілу за ММ.

В результаті фракціонування виділяють ряд фракцій. Для кожної фракції визначають масу і визначають ММ. Експериментальні дані заносять до таблиці 7.

Таблиця 7 – Дані для побудови інтегральної і диференціальної кривих ММР

№ фракцій	ММ	Маса фракцій	Масова частка фракцій	Інтегральна масова частка фракцій	Диференціальна масова частка фракцій
1	M_1	m_1	$\omega_1 = m_1 / \sum m_i$	$W_1 = \omega_1$	dW_1 / dM_1
2	M_2	m_2	$\omega_2 = m_2 / \sum m_i$	$W_2 = \omega_1 + \omega_2$	dW_2 / dM_2
.
i	M_i	m_i	$\omega_i = m_i / \sum m_i$	$W_i = \sum \omega_i$	dW_i / dM_i

Після чого визначають масову частку кожної фракції ω_1 , потім визначають інтегральну масову частку фракції додаванням всіх часток фракцій, починаючи з найменшої за ММ фракції. Розрахункові дані заносять до табл. 7.

За даними табл. 7 будують інтегральну криву ММР в координатах $W_i = f(MM)$ і диференціальну криву ММР в координатах $dW_i / dM_i = f(MM)$ [2].

1.7. Молекулярні характеристики олігомерів

Олігомери характеризують, як і полімери, що мають середні значення ММ, інтегральними і диференціальними функціями числового і масового розподілу і показником полідисперсності. Проте на відміну від полімерів

на властивості олігомерів суттєвий вплив здійснюють функціональні групи, їх концентрація і характер розподілу в макромолекулах. Тому для олігомерів використовують додаткові характеристики:

- Розподіл за типом функціональних груп може бути представлений у вигляді інтегральних і диференціальних числових і масових функцій.

- Середньочислова (f_n) і середньомасова (f_w) функціональність.

$$f_n = \sum_{i=1}^N f_i x_i \quad \text{і} \quad f_w = \sum_{i=1}^N f_i \omega_i$$

- Ступінь неоднорідності за функціональними групами визначається відношенням f_w / f_n .

- Еквівалентна молекулярна маса – ММ, що приходить на одну функціональну групу

$$M_{\text{э}} = (M_{\phi} / C_{\phi})100$$

де M_{ϕ} і C_{ϕ} – відповідно молекулярна маса і концентрація функціональної групи.

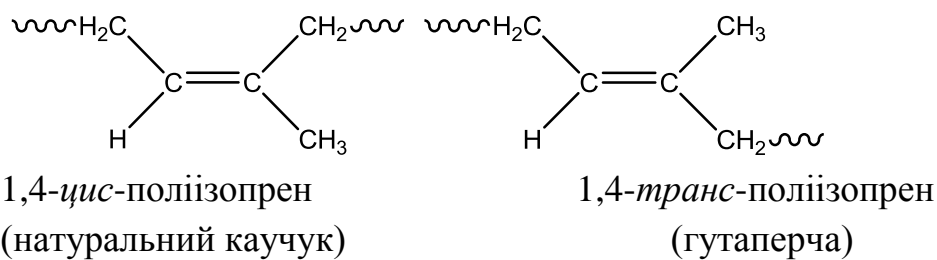
Багато хімічних і фізичних властивостей полімерів залежать від характеру ММР. Так, високомолекулярні фракції забезпечують міцність і твердість полімерам, проте утруднюють їх переробку, а низькомолекулярні фракції погіршують механічні властивості, але покращують їх технологічні властивості (підвищують розчинність, знижують в'язкість і полегшують переробку). Тому в залежності від вимог, що висуваються до полімерних матеріалів і виробів з них, ММ і ММР можливо варіювати шляхом зміни умов отримання полімерів і проведенням направленої деструкції готових полімерів.

1.8. Конфігурація макромолекул

Поняття *конфігурації* визначається як певне просторове розташування атомів макромолекул, що не змінюється при тепловому русі. Перехід від однієї конфігурації до іншої неможливий без розриву хімічних зв'язків.

Розрізняють: 1) конфігурацію ланки; 2) ближній порядок – конфігурацію приєднання ланки; 3) дальній порядок – конфігурацію великих ділянок (наприклад, блоків і їх чергування, чи довжину і розподіл розгалужень); 4) конфігурацію витягнутого ланцюга в цілому.

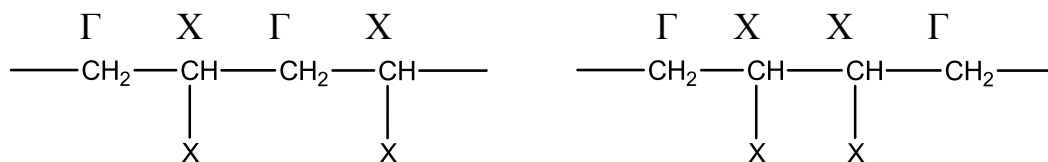
1. Конфігурація ланки. Прикладами являються цис- і транс-конфігурації у дієнових полімерів



Іншим прикладом може бути *l, d*-ізомерія. Наприклад, для полімерів з ланками $\sim\text{CH}_2\text{—CHR}\sim$, де *R* – будь-який радикал, можливе утворення двох ізомерів: *l* – лівообертаючий, та *d* – правообертаючий



2. Конфігурація приєднання ланки (ближній порядок). Ланки в ланцюзі можуть приєднуватись за типом «голова до хвосту» і «голова до голови».

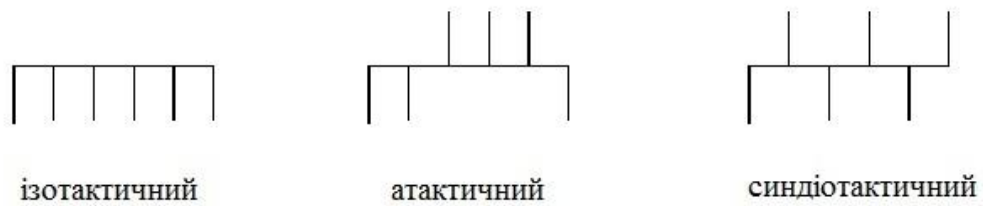


Для більшості вінілових мономерів більш вірогідним є приєднання за типом «голова до хвоста», а приєднання за типом «голова до голови» вимагає подолання більших активаційних бар'єрів.

Для сополімерів типи структурних ізомерів збільшуються в порівнянні з гомополімерами. Наприклад, для полімерів бутадієну і стиролу можливе:

- а) Послідовне чергування ланок – *A–B–A–B–A–B–* .
- б) Поєднання ланок у вигляді діад і тріад – *AA–BBB–AA–BBB–* .
- в) Статистичне поєднання ланок – *AA–B–AA–BBB–A–B–* .

3. Дальній конфігураційний порядок розповсюджується на десятки і сотні атомів основного ланцюга. Наприклад, довгі послідовності блоків в блок-сополімерах чи довгі послідовності ланок з однаковою стереорегулярністю (наприклад, полімери з ізотактичною, атактичною і синдіотактичною структурою) [2].



Конфігурація ланцюга в цілому визначається взаємним розташуванням великих послідовностей ланок (при дальньому порядку). Наприклад, для розгалужених макромолекул різні типи конфігурацій показані на рис. 5.



Рис. 5 – Конфігурації макромолекул

1.9. Конформація макромолекул

Макромолекулу умовно можна розбити на такі ділянки. Відрізок ланцюга полімеру, положення якого у просторі не залежить від положення сусідніх ланок, називається *сегментом*. Із-за великої гнучкості під впливом теплового руху макромолекула легко закручується у клубок тим сильніше, чим більш гнучка макромолекула. Це її найбільш вірогідна конфігурація.

Гнучкі молекули завжди скручені у клубок, жорсткі – витягнуті. Жорсткість молекули оцінюється довжиною сегменту: чим сегмент коротший, тим більш гнучкий ланцюг, чим він більш довгий, тим більш жорстка макромолекула. Довжина сегменту визначає фізико-хімічні властивості полімерів: розчинність, тип деформації, діелектричні властивості та інші [7].

Конформація – це перемінний розподіл у просторі атомів чи груп атомів, що утворюють молекулу. Перехід з однієї конформації в іншу може відбуватись за рахунок обертання, повороту і коливання ланок навколо одинарних зв'язків під дією теплового руху чи зовнішніх сил і не супроводжуються розривом хімічних зв'язків.

Залежно від співвідношення величини зовнішніх сил і інтенсивності теплового руху можуть реалізовуватися різні конформації (рис. 6):

- *Статистичний клубок* – це згорнута конформація. Вона утворюється, коли інтенсивність внутрішнього теплового руху переважає над зовнішнім впливом. Характерна для лінійних полімерів (ПЕ, ПП, ПБ, ПШ) та полімерів зі структурою сходинок (поліфеніленсилоксан).

- *Спіраль* – утворюється у полімерах за рахунок водневих зв'язків (характерна для білкових і нуклеїнових кислот).

- *Глобула* – дуже компактна частинка за формою близька до сферичної. Характерна полімерам з сильною внутрішньомолекулярною взаємодією (наприклад, у політетрафторетилену).

- *Стрижень чи струна* виявлена у алкілполіізоціанатів, така конформація реалізується за наявності сили, що не дає можливості макромолекулі проявити свою гнучкість і скрутитися в клубок.

- *Складчаста конформація*. Характерна полімерам в кристалічному стані (наприклад у ПЕ).

- *Конформація колінчастого валу* реалізується у полі-*n*-бензаміді.

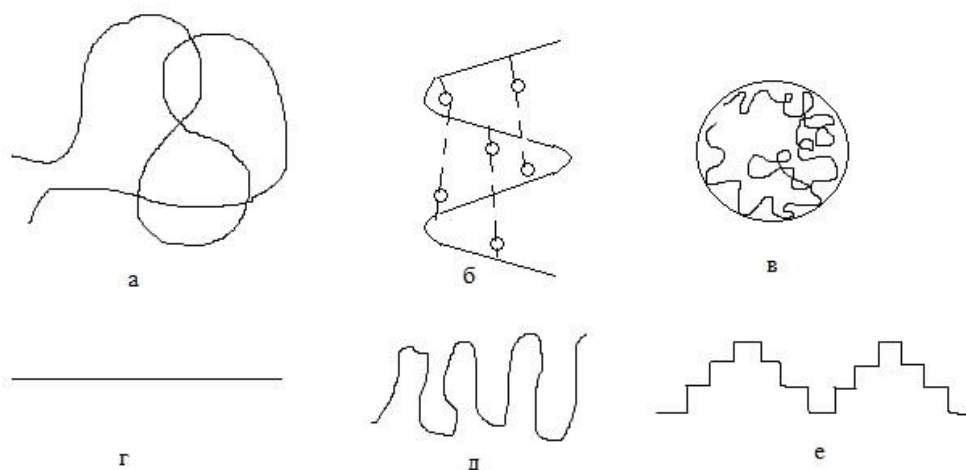


Рис. 6 – Конформації макромолекул:

a – статистичний клубок, *б* – спіраль (пунктиром показані водневі зв'язки між замісниками), *в* – глобула, *г* – струна, *д* – складчаста, *е* – колінчастий вал.

Потрібно зауважити, що в конкретний момент часу усі атоми, а, значить, і ланки макромолекули займають певне положення в просторі. Однак в результаті теплового руху ці положення весь час змінюються, тобто миттєві конформації переходять одна в одну. Ці переходи настільки швидкі, що миттєву конформацію експериментальним методом виявити неможливо. Тому коли говорять про конформацію макромолекул, то розуміють усю сукупність миттєвих конформацій, що їх приймає макромолекула в певних умовах [1].

1.10. Гнучкість макромолекул

В макромолекулах полімерів є одинарні (прості), подвійні і потрійні зв'язки. Прості зв'язки визначають внутрішнє обертання ланок, гнучкість ланцюгів і високоеластичні властивості полімерів. Кратні зв'язки обумовлюють реакційну здатність полімерів (деструкцію і структурування). Вони можуть проявлятися у вигляді корисних процесів, що використовуються у технології (вулканізація, отвердження), а також шкідливих процесів (старіння), що супроводжуються зменшенням молекулярної маси ланцюгів.

Гнучкість є однією з найважливіших характеристик полімерів, що визначає високоеластичні, релаксаційні і термомеханічні властивості полімерів, а також особливості властивостей їх розчинів. *Гнучкість* характеризує здатність макромолекул змінювати свою форму під впливом теплового руху ланок чи зовнішніх механічних впливів. Гнучкість обумовлена внутрішнім обертанням ланок чи частин макромолекул відносно один одного. Розглянемо явище внутрішнього обертання в молекулах на прикладі найпростішої органічної сполуки – молекули етану.

В молекулі етану ($CH_3 - CH_3$) атоми вуглецю зв'язані з атомами водню і один з одним ковалентними (σ -зв'язками), причому кут між напрямками σ -зв'язків (валентний кут) складає $109^{\circ}28'$. Що призводить до тетраедричного розташування замісників (атомів водню) в просторі в молекулі етану. Внаслідок теплового руху в молекулі етану відбувається обертання однієї групи CH_3 відносно іншої навколо осі $C-C$, при цьому безперервно змінюється просторове розташування атомів і потенціальна енергія молекули. Графічно різноманітні крайні положення атомів в молекулі можна представити у вигляді проєкцій молекули на горизонтальну площину (рис. 7).

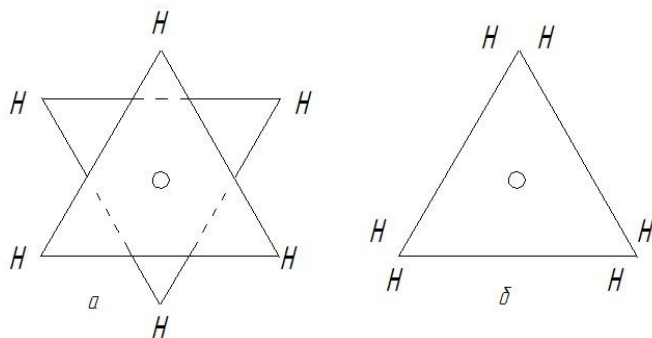


Рис. 7 – Проєкційні формули крайніх положень атомів H молекули етану в просторі

Припустимо, що в положенні a потенціальна енергія молекули дорівнює U_1 , а в положенні b - U_2 при цьому $U_1 \neq U_2$, тобто положення макромолекули енергетично нерівноцінні. Положення b , в якому атоми

водню розташовані один під одним є енергетично не вигідним, так як між атомами H з'являються сили відштовхування, що прагнуть перевести атоми в енергетично вигідне положення a . Якщо прийняти $U_1 = 0$ то $U_2 = \max$.

При повороті однієї групи CH_3 відносно іншої на 60° молекула з положення a переходить в b і далі через 60° знову в положення a і так далі. Зміна значень потенціальної енергії молекули етану від кута повороту φ показано на рис. 8. Молекули з меншою симетрією (наприклад, молекула дихлоретану) мають більш складну залежність $U = f(\varphi)$.

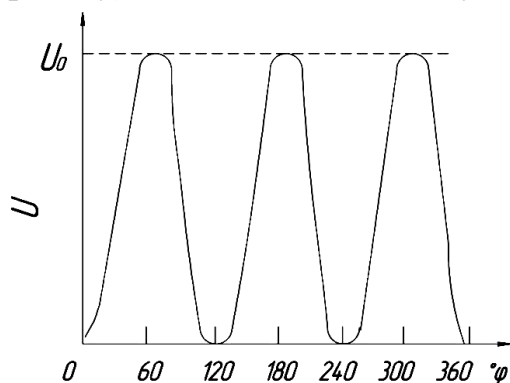


Рис. 8 – Залежність потенціальної енергії молекули від кута повороту метильної групи.

Потенціальним (U_0) чи активаційним бар'єром обертання називається енергія, що необхідна для переходу молекули з положення мінімуму в положення максимуму потенціальної енергії. Для етану значення U_0 мале ($U_0 = 11,7$ кДж/моль) і при звичайній температурі відбувається обертання груп CH_3 навколо зв'язку $C-C$ з великою швидкістю (10^{10} об/сек).

Якщо молекула має запас енергії менший U_0 то обертання відсутнє і відбувається лише коливання атомів відносно положення мінімальної енергії – це обмежене чи сповільнене обертання.

У полімерів внаслідок внутрішньо- і міжмолекулярних взаємодій залежність $U = f(\varphi)$ має складну форму.

Якщо одне положення ланки ланцюга характеризується потенціальною енергією U_1 , а інше – U_2 , то енергія переходу з одного положення в інше дорівнює різниці $\Delta U = U_1 - U_2$. Різниця енергій переходу ΔU з одного рівноважного положення ланки макромолекули в інше характеризує термодинамічну гнучкість. Вона визначає можливість ланцюга вигинатися під впливом теплового руху [2].

Іншою характеристикою гнучкості є швидкість переходу ланок з одного положення в інше. Швидкість конформаційних перетворень залежить від співвідношення величини U_0 і енергії зовнішніх взаємодій. Чим більше U_0 , тим повільніше повороти ланок і менше гнучкість. Гнучкість макромолекул, що визначається величиною U_0 , називається кінетичною гнучкістю.

1.10.1. Термодинамічна і кінетична гнучкості ланцюгів

За сучасними уявленнями, гнучкість макромолекул пов'язана зі зміною взаємного розташування суміжних атомів ланцюга або ланок. При цьому ланки володіють набором стійких конформацій (поворотних ізомерів), що відповідають мінімуму потенціальної енергії. Зміна конформацій макромолекул відбувається шляхом переходу ланки від одних мінімумів до інших через потенціальні бар'єри. Чим вище потенціальний бар'єр, тим рідше відбувається перехід від одного поворотного ізомеру до іншого. При цьому середній час τ^* , що характеризує процес переходу від однієї рівноважної конформації до іншої, тим більше, чим вище потенціальний бар'єр U_0 , і тим менше, чим більше інтенсивність теплового руху, що характеризується величиною kT (де k – постійна Больцмана, T – температура).

Розрізняють термодинамічну і кінетичну гнучкості полімерних ланцюгів.

Перш ніж в'яснити поняття термодинамічної і кінетичної гнучкості, розглянемо зміну потенціальної енергії $U(\varphi)$ обертання ланки полімеру навколо зв'язку залежно від кута обертання при переході з однієї конформації з енергією U_1 в іншу – з енергією U_2 . Нехай ця зміна має вигляд, показаний на (рис. 9). З цього рисунка зрозуміло, що ймовірність переходу визначається різницею енергій $U_1 - U_2 = \Delta U$, а також величиною потенціального бар'єру U_0 . У зв'язку з цим розрізняють термодинамічну і кінетичну гнучкість.

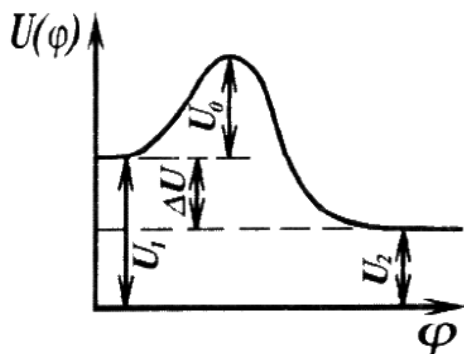


Рис. 9 – Залежність потенціальної енергії обертання ланки полімеру $U(\varphi)$ від кута обертання φ

Термодинамічна гнучкість. $U_1 - U_2 = \Delta U$ – це енергія переходу макромолекули з одного положення в інше. Величина ΔU визначає гнучкість ланцюга, що реалізується при термодинамічній рівновазі, а саме термодинамічну гнучкість.

Термодинамічна гнучкість – це гнучкість ізольованої макромолекули. На її величину впливає тільки внутрішньомолекулярна взаємодія ближнього порядку. Це максимально можлива гнучкість цієї молекули. Вона характеризує здатність ланцюга змінювати свою конформацію під дією

внутрішнього теплового руху і залежить від різниці енергій конформації макромолекули ΔU (рис. 9) до переміщення і після переміщення ділянки ланцюга. Чим менше величина ΔU , тим вища ймовірність переходу макромолекули з однієї конформації в іншу.

Термодинамічна гнучкість оцінюється кількома показниками: параметром жорсткості, довжиною термодинамічного сегмента, персистентною довжиною ланцюга і параметром гнучкості Флорі. Ми розглянемо лише термодинамічний сегмент макромолекули.

Термодинамічний сегмент макромолекули – це умовна величина, яка визначається довжиною A ділянки ланцюга, положення якої не залежить від положення сусідніх ділянок (рис. 10). Термодинамічний сегмент ще називають сегментом Куна.

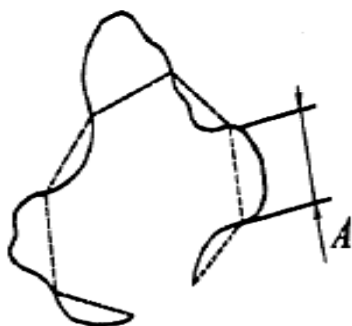


Рис. 10 – Схематичне зображення макромолекули у вигляді ланцюга складеного з незалежних сегментів (A – сегмент)

Іншими словами, в довгому макроланцюгу можна виділити ділянки, конформації яких будуть незалежні одна від одної і вплив внутрішньомолекулярної взаємодії проявлятиметься всередині цієї ділянки.

Ще одне визначення термодинамічного сегменту: це – умовна величина, яка являє собою таку послідовність n -ланок, за якої кутова орієнтація $(n+1)^{-1}$ ланки може бути будь-якою по відношенню до i^{-1} ланки, тобто кожна ланка може себе вести незалежно від інших ланок.

Це визначення можна пояснити на основі такого міркування. Якщо поворот зв'язку навколо кожної валентності карболанцюгового полімеру обмежений, і припустимо, становить по конусу обертання 10^0 внаслідок загальмованості внутрішнього обертання, то третій зв'язок по відношенню до першого більший, ніж 10^0 , наступний – ще більший. У результаті $(n+1)$ -зв'язок може повертатися відносно i -го зв'язку з однаковою ймовірністю в межах 360^0 , тобто бути відносно i -го зв'язку статично незалежним. Контурна довжина відрізка ланцюга, для якого проявляється таке «вільне» обертання крайнього зв'язку відносно початкового відповідає термодинамічному сегменту.

Термодинамічний сегмент визначають також як уявну молекулярну масу полімеру або ділянку ланцюга, здатну до обміну з молекулами розчинника.

На (рис. 10) схематично зображено макромолекулу у вигляді ланцюга, що складається з незалежних сегментів. Для гранично гнучкого ланцюга A дорівнює довжині елементарної ланки, а для гранично жорсткого ланцюга A дорівнює довжині повністю розгорнутої макромолекули.

Термодинамічна гнучкість залежить від хімічної будови елементарної ланки макромолекули. Водночас її можна розглядати із огляду будови основного ланцюга і з точки зору впливу бічних замісників.

Якщо макроланцюг містить подвійні зв'язки, то гнучкість його значно збільшується. Термодинамічна гнучкість також зростає, якщо в ланцюг ввести зв'язки $Si-O$ або $C-O$.

Якщо взяти до уваги природу замісників, то вона не має значного впливу на термодинамічну гнучкість.

Найбільшою жорсткістю відзначаються полімери, які містять полярні групи, розташовані на віддаль, достатній для реалізації сил взаємодії.

Кінетична гнучкість. Швидкість зміни конформації залежить від співвідношення потенціального бар'єру обертання U_0 і енергії зовнішніх впливів. Чим більше U_0 , тим повільніше повертаються ланки, тим менше проявляється гнучкість ланцюга полімеру. U_0 характеризує міжмолекулярні взаємодії, які необхідно подолати при переході з однієї конформації в іншу.

Гнучкість ланцюга, що визначається інтенсивністю міжмолекулярної взаємодії називається кінетичною гнучкістю, отже, U_0 визначає кінетичну гнучкість ланцюга. Вона характеризує швидкість переходу макромолекули в силовому полі з однієї конформації з енергією U_1 в іншу з енергією U_2 , за якого необхідно подолати активаційний бар'єр U_0 (рис. 9).

Для оцінки кінетичної гнучкості макромолекули використовується величина *кінетичного сегменту* – це та частина макромолекули, яка реагує на зовнішню дію, як єдине ціле. Його ще називають *механічним сегментом* і розглядають як мінімальну довжину молекулярного ланцюга полімеру, починаючи з якої проявляється її кінетична гнучкість, що відображається в припиненні росту температури склування з підвищенням молекулярної маси, появи області високоеластичного стану тощо.

На відміну від термодинамічного сегменту величина кінетичного змінюється залежно від температури і швидкості зовнішньої дії.

Кінетичну гнучкість можна якісно оцінити за величиною потенціального бар'єру обертання U_0 низькомолекулярних аналогів, який відомий для багатьох органічних ланцюгів. Полімери, які складаються з

ланок, що характеризуються низькими значеннями потенціального бар'єру обертання, проявляють високу кінетичну гнучкість.

З огляду на будову кінетично гнучкими полімерами є:

– карболанцюгові ненасичені полімери і полімери вінілового ряду, що не містять функціональних груп (полібутадиєн, поліпропілен);

– карболанцюгові полімери і сополімери з рідким розміщенням полярних груп (поліхлоропрен, бутадиєнстирол);

– гетероланцюгові полімери, полярні групи яких розділені неполярними (аліфатичні поліефіри);

– гетероланцюгові полімери, що містять в головному ланцюзі групи $C-O$, $Si-O$, $Si-Si$, $S-S$ з низьким значенням потенціального бар'єру обертання.

Збільшення кількості замісників, їх об'єму, полярності, асиметричність розміщення підвищує потенціальний бар'єр обертання U_0 , а значить, знижує кінетичну гнучкість.

Якщо поряд з одинарним зв'язком міститься подвійний, то потенціальний бар'єр U_0 знижується, як наслідок, ненасичені полімери мають вищу кінетичну гнучкість, ніж полімери вінілового ряду.

Низькі бар'єри обертання навколо зв'язків $C-O$, $Si-O$, $C-S$ зумовлюють дуже високу кінетичну гнучкість аліфатичних поліефірів, полісилоксанів і полісульфідів.

Вплив температури на кінетичну гнучкість. Температура не змінює енергію взаємодії молекул, однак впливає на їх кінетичну гнучкість. Якщо енергія теплового руху виявляється меншою за потенціальний бар'єр обертання ($U_0 > kT$), то навіть термодинамічно гнучкі полімери не здатні змінити свою конформацію, тобто проявити кінетичну гнучкість. У цьому разі ланки ланцюга здійснюють лише крутильні коливання, амплітуда яких тим більша, чим вище температура.

Якщо у разі зростання температури кінетична енергія макромолекули збільшується і стає співрозмірною з величиною енергії потенціального бар'єру обертання, то підвищується ймовірність його подолання і ланки починають вільно обертатися одна відносно іншої. Це призводить до збільшення кінетичної енергії.

Вплив швидкості зовнішньої дії на кінетичну гнучкість. Швидкість зовнішньої дії виявляє істотний вплив на кінетичну гнучкість, тобто на величину кінетичного сегменту. Для переходу з однієї рівноважної конформації в іншу необхідний певний час, який залежить від структури макромолекули: чим вище рівень взаємодії, тим більше часу необхідно для зміни конформації.

Розглянемо вплив швидкості деформування за температур, коли молекули мають достатньо високу кінетичну гнучкість ($U_0 < kT$). Якщо при цьому час дії зовнішньої сили на полімер (час деформування) більший, ніж час переходу з однієї конформації в іншу, то кінетична гнучкість досить висока і кінетичний сегмент за величиною наближається до термодинамічного.

Якщо час деформування дуже короткий і значно менший за час переходу макромолекул з однієї конформації в іншу, то навіть термодинамічно гнучка макромолекула веде себе як жорстка, а величина кінетичного сегменту стає співрозмірною з довжиною розгорнутої макромолекули.

Загалом можна зробити висновок – для реальних полімерів величина кінетичної гнучкості макромолекули визначається такими чинниками: величиною потенціального бар'єру обертання, інтенсивністю міжмолекулярної взаємодії, температурою, швидкістю дії зовнішніх сил [1].

1.10.2. Фактори, що визначають гнучкість макромолекул

До таких факторів відносять: величину потенціального бар'єру обертання U_0 , молекулярну масу полімеру, щільність просторової сітки, розмір замісників і температуру.

1) Потенціальний бар'єр обертання (U_0). Величина U_0 залежить від внутрішньо- та міжмолекулярних взаємодій. Розглянемо фактори, що впливають на U_0 і гнучкість ланцюгів у карболанцюгових полімерів.

З карболанцюгових полімерів менш полярними є насичені вуглеводні. У них внутрішньо- і міжмолекулярні взаємодії невеликі, крім того малими є значення U_0 та ΔU , отже полімери володіють великою кінетичною і термодинамічною гнучкістю.

Особливо низькі значення U_0 у полімерів, в ланцюгах яких поряд з одинарним є подвійний зв'язок.

Включення до складу молекули замісників, що містять полярні групи призводить до внутрішньо- та міжмолекулярних взаємодій.

При введенні полярних груп можливі три випадки за впливом на гнучкість:

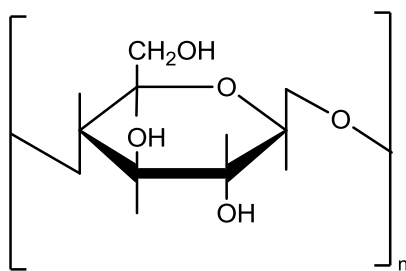
а) Полярні групи близько розташовані і між ними можливі сильні взаємодії. Перехід таких полімерів з одного просторового положення в інше вимагає подолання більших U_0 , тому ланцюги таких полімерів найменш гнучкі.

б) Полярні групи розташовані в ланцюзі рідко і взаємодія між ними не проявляється. Значення U_0 та ΔU невеликі і полімери мають велику кінетичну і термодинамічну гнучкість.

в) Полярні групи розташовані так, що електричні поля взаємно компенсуються. Тоді сумарний дипольний момент макромолекули дорівнює нулю. Тому малі значення U_0 та ΔU , і полімери мають велику кінетичну і термодинамічну гнучкість.

В гетероланцюгових полімерах обертання можливе навколо зв'язків $C - O$, $C - N$, $Si - O$, $C - C$. Значення U_0 для цих зв'язків невеликі і ланцюги володіють достатньою кінетичною гнучкістю.

Проте гнучкість гетероланцюгових полімерів може обмежуватися міжмолекулярними взаємодіями за рахунок утворення водневих зв'язків (наприклад, у целюлози, поліамідів). Целюлоза є одним із жорстколанцюгових полімерів. В ній міститься велика кількість полярних груп ($-OH$) тому для целюлози характерні внутрішньо- та міжмолекулярні взаємодії, і високі значення U_0 , та мала гнучкість.



1 Молекулярна маса полімеру. Збільшення молекулярної маси полімеру підвищує згорнутість ланцюга і тому довгі макромолекули володіють більшою кінетичною гнучкістю в порівнянні з короткими макромолекулами. По мірі збільшення молекулярної маси збільшується число конформацій, які може приймати молекула і гнучкість ланцюгів зростає.

3. Щільність просторової сітки. Чим більше хімічних зв'язків між макромолекулами, тим менше гнучкість ланцюгів, тобто зі збільшенням щільності просторової сітки гнучкість зменшується. Прикладом є зниження гнучкості ланцюгів зі збільшенням числа зшивок у ряду *резол* < *резитол* < *резит*.

4. Вплив розміру і кількості замісників. Збільшення числа полярних і великих за розміром замісників знижує рухливість ланок макромолекули і зменшує кінетичну гнучкість. Прикладом є зниження гнучкості макромолекул сополімеру бутадієну і стиролу при збільшенні вмісту громіздких фенольних замісників в ланцюзі.

Якщо біля одного атому вуглецю в основному ланцюзі полімеру є два замісники (наприклад, OCH_3 і CH_3 в ланках ПММА), то молекула стає кінетично жорсткою.

5. Температура. Зі збільшенням температури збільшується кінетична енергія макромолекули. До тих пір, доки величина кінетичної енергії менше U_0 , ланцюги здійснюють обертальні коливання. Коли кінетична енергія макромолекули стає рівною чи перевищує величину U_0 ланки починають обертатися. Зі збільшенням температури величина U_0 мало змінюється, а швидкість повороту ланок збільшується і кінетична гнучкість зростає [2].

1.11. Молекулярні і надмолекулярні структури полімерів

Молекулярна структура полімерів – це макромолекули, їх орієнтація й конформація в просторі.

Інформацію про будову полімерів на молекулярному рівні дають наступні методи дослідження полімерів.

- 1) ІЧ – спектроскопія.
- 2) Ядерно магнітний резонанс (ЯМР).
- 3) Подвійне променезаломлення (ППЗ).
- 4) Електронні і рентгенівські дифракції в великих кутах.

Найбільш інформаційним методом дослідження є перший, за допомогою якого можна визначити молекулярну орієнтацію різних ділянок макромолекули у різній послідовності (транс-, гош-, цис-).

У якості кількісної характеристики ступеня молекулярної орієнтації макромолекул у полімері використовують:

- 1) Середній косинус кута ($\cos^2\Theta$) рис. 11.

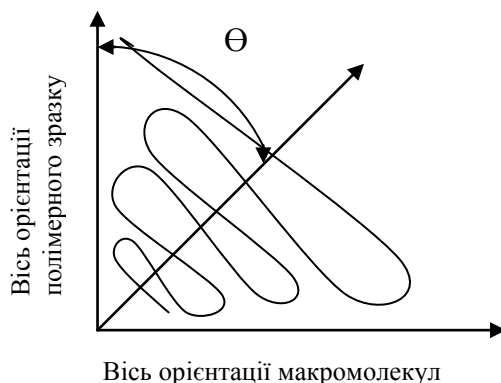


Рис. 11 – Середній косинус кута орієнтації макромолекул.

- 2) Середній кут розорієнтації – це характеристика притамна кристалічним полімерам в області кристалізації ($E_{1/2}$).

- 3) Фактор орієнтації (F).

$$F = \frac{\overline{3\cos^2\theta} - 1}{2}.$$

Довірчий інтервал кількісних характеристик від безорієнтованого до ідеально орієнтованого полімеру визначається:

$$1/3 \leq \overline{\cos^2\theta} \leq 1;$$

$$-\infty \leq E_{1/2} \leq 0;$$

$$0 \leq F = \frac{\overline{3\cos^2\theta} - 1}{2} \leq 1.$$

Для аморфних полімерів ступінь молекулярної орієнтації завжди залишається неповною. Це викликано просторовими ускладненнями й дезорієнтуючим впливом теплового руху. Для них

$$\cos^2\theta \approx \text{до } 0,5$$

В кристалізаційних полімерах слід розрізняти два ступені молекулярної орієнтації: для кристалітів і для аморфних областей.

У кристалітах

$$\cos^2\theta \approx 0,95 \rightarrow 1$$

$$E_{1/2} = 2 \div 3^0.$$

В аморфних областях

$$\cos^2\theta \approx 0,6 \div 0,7 \text{ зрідка } \cos^2\theta \approx 0,8$$

$$E_{1/2} = 2 \div 3^0.$$

Відомо, що властивості будь-якого твердого тіла визначаються будовою і взаємним розташуванням молекул, що його утворюють. Протягом ряду років вважали, що всі фізичні властивості полімерних тіл повністю визначаються будовою макромолекул (молекулярною масою, гнучкістю ланцюгів). Велика заслуга в поясненні механічних властивостей полімерів на структурній основі належить радянським ученим і в першу чергу академіку В.А. Каргіну, який встановив, що однією із важливих особливостей полімерів є різноманітність їх надмолекулярних структур. Якщо термін «будова полімерів» характеризує загальні риси молекулярної впорядкованості (певним чином розташованих відносно один одного макромолекул), то термін «структура полімерів» характеризує більш детальні відмінності молекулярної впорядкованості в полімерах.

Важливою перевагою полімерів є можливість зміни їх структури, а отже, і фізичних властивостей. Насамперед це досягається створенням певної молекулярної та надмолекулярної структури полімеру при дотриманні відповідних умов синтезу. Успіхи синтезу стереорегулярних полімерів дозволили значно розширити коло полімерних матеріалів, що кристалізуються. Далі для отримання твердих полімерів із заданими властивостями необхідно забезпечити утворення структури вже готового полімерного матеріалу, тобто надати макромолекулам потрібну форму і досягти їх певного взаємного розташування.

Раніше полімери розглядалися як тіла, складені з хаотично переплутаних ланцюгових макромолекул. Надалі ці уявлення були розвинені в теорію «бахромчатих міцел». Полімери являють собою систему, яка складається з кристалічних і аморфних областей, які утворюють одну складну фазу.

У роботах Стюарта і Френкеля було встановлено, що навіть у звичайних низькомолекулярних рідинах існують впорядковані ділянки молекул – рої («сисботактичні групи»), в яких спостерігається ближній порядок в розташуванні молекул. Ці рої термодинамічно нестійкі і носять флуктуаційний характер. Час життя таких роїв визначається енергією міжмолекулярної взаємодії та інтенсивністю теплового руху.

Надмолекулярні структури – будь-які структури, які утворюються в результаті різного укладання макромолекул одна відносно одної. У аморфних полімерів спостерігаються лише первинні надмолекулярні структури: глобули й пачки.

Глобула складається з однієї макромолекули, згорнутої в хаотичний або впорядкований клубок. При контактуванні глобул можуть виникати полімолекулярні глобулярні структури – ланцюжки з окремих кульок. Глобулярна структура полімерів дає невисокі механічні властивості (легке руйнування на границях глобул). При підвищених температурах глобула розвертається в лінійні утворення, що сприяють підвищенню механічних властивостей полімерів. Структури в цих полімерах флуктуаційно, термодинамічно нестабільні й характеризуються відносно невеликим часом існування.

У пачках макромолекули по 10 – 15 штук орієнтовані паралельно одна одній. Довжина пачки більше довжини макромолекули. Пачки мають високу гнучкість і здатні переміщатися відносно сусідніх елементів, тому що вони є структурними елементами (див рис. 12) [7].

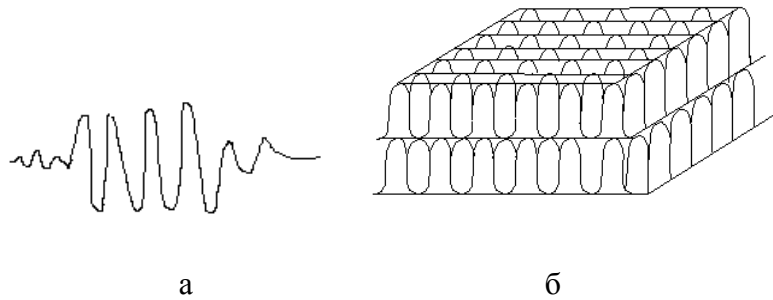


Рис. 12 – Схема аморфних структур: а – ламель, б – пачка.

Найбільше число надмолекулярних структур спостерігається в кристалічних полімерів (рис. 13). Кристалізуються лише стереорегулярні полімери. Кристалізація починається усередині пачки. При цьому відбувається два види орієнтації молекул:

- орієнтація макромолекул одна відносно одної;
- гвинтова структура – орієнтація ланок одного полімерного ланцюга відносно ланок іншого ланцюга.

Потім кристалізація полімерів може відбуватися за двома механізмами:

пластинчастим (пачки складаються в стрічки поворотом на 180° , тим самим зменшується загальна поверхня пачки, стрічки накладаються одна на одну й утворюють пластини (так утворюються одиничні кристали поліетилену));

фібрилярним (пачки кристалізуються уздовж фібрил. Усередині пачки ланцюги макромолекули розташовуються у вигляді спіралі по гвинтовій осі. Виникають кристалічні ґратки, які властиві тільки полімерам. Ці витягнуті пачки і є фібрили).

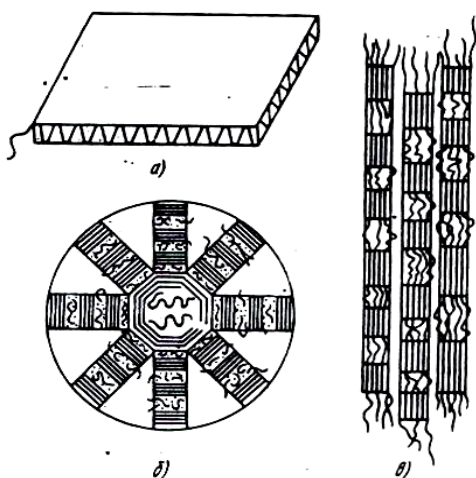


Рис. 13 – Схеми кристалічних структур: а – пластинчастого одинарного кристалу, б – сфероліта, в – фібрили.

Існують і більш складні кристалічні утворення – сфероліти, коли кристалізація пачок відбувається від центру по радіусу. Гнучкі полімери можуть кристалізуватися як за пластинчастим, так і фібрилярним механізмом; жорсткі полімери – переважно за фібрилярним (поліаміди, поліефіри).

Особливістю кристалічних полімерів є те, що вони не кристалізуються на 100%. Одна пачка може належати і до аморфної і кристалічної фаз одночасно. Тому вони є двофазними системами [8].

Контрольні запитання та завдання

1. Загальні відомості про полімери, поняття, визначення.
2. Дайте визначення і наведіть приклади органічних, неорганічних і елементоорганічних полімерів.
3. Класифікація гомоланцюгових полімерів, приклади.
4. Класифікація гетероланцюгових полімерів, приклади.
5. Термодинамічна і кінетична гнучкість макромолекул. Які фактори впливають на гнучкість макромолекул?
6. Що таке конфігурація макромолекули і які можливі різновиди конфігурацій макромолекул? Приклади.
7. Що таке конформація макромолекул і які можливі різновиди конформацій макромолекул? Приклади.
8. Якими параметрами характеризують молекулярну масу, ММР і полідисперсність полімерів?
9. Молекулярні характеристики олігомерів.
10. Фракціонування полімерів і побудова кривих ММР.
11. Що таке ступінь полімеризації макромолекули?
12. Надмолекулярні структури аморфних полімерів.
13. Охарактеризуйте лінійні, розгалужені і просторові полімери.
14. Особливості будови полімерів.
15. Регулярні і нерегулярні полімери.
16. Класифікація полімерів за способом одержання.
17. Надмолекулярні структури полімерів, що кристалізуються.

ТЕМА 2. СПОСОБИ СИНТЕЗУ ПОЛІМЕРІВ

У даний час відомо 4 основних методи синтезу високомолекулярних сполук: *полімеризація; поліконденсація; ступенева полімеризація, реакції перетворення*. Найбільш поширеними із них є два перших методи.

Полімеризація є цінною реакцією одержання високомолекулярних сполук, у ході якої молекули мономеру послідовно приєднуються до активного центра, що знаходиться на кінці зростаючого ланцюга. Реакція полімеризації характерна для з'єднань з подвійними зв'язками, число та характер яких у молекулі мономера може бути різним. Полімеризація не супроводжується виділенням побічних продуктів і, отже, протікає без зміни елементарного складу реагуючих речовин. Активними центрами в реакціях полімеризації можуть бути або вільний радикал, або іон. Залежно від цього розрізняють радикальну чи іонну полімеризацію.

Поліконденсація – це реакція утворення високомолекулярних сполук з декількох молекул мономерів однакової чи різної будови, що протікає за механізмом заміщення функціональних груп. Реакції поліконденсації протікають з виділенням низькомолекулярних продуктів (води, аміаку, спирту, хлористого водню й ін.), внаслідок чого елементарний склад полімеру, що утвориться, відрізняється від елементарного складу вихідної речовини – мономеру.

2.1. Полімеризація

Полімеризація – це процес отримання полімерів шляхом послідовного приєднання молекул мономеру до активного центра.

В залежності від числа мономерів, що приймають участь в процесі розрізняють гомополімеризацію (один мономер) і сополімеризацію (два мономери і більше).

В залежності від природи активного центру і механізму росту ланцюгу розрізняють *радикальну* та *іонну* полімеризацію.

Здатність мономерів до полімеризації визначається термодинамічними і кінетичними факторами. Полімеризація термодинамічно можлива, якщо різниця вільних енергій мономеру і полімеру ΔG від'ємна величина. Проте термодинамічна можливість полімеризації залежить від її кінетичної здатності, тобто від того чи перебігає реакція з великою швидкістю при заданих умовах. Кінетична здатність реакції залежить від ефективності каталізатору умов реакції, розчинника, температури та ін. [2].

2.1.1. Радикальна полімеризація

Радикальною називається полімеризація, ланцюги якої ростуть і є вільними макрорадикалами. В даний час цей метод синтезу використовують у $\frac{3}{4}$ випадків від величини загальносвітового випуску полімерів. В промисловості радикальною полімеризацією отримують такі масові полімери, як ПЕ, ПВХ і ПС. Широке застосування цього методу в промисловості зумовлено наступними причинами:

- мала чутливість до наявності домішок в реакційному середовищі;
- вибірковістю деяких мономерів, тобто їх здатністю полімеризуватися під дією вільних радикалів (вінілхлорид, вінілацетат).

Мономери. Під дією вільних радикалів полімеризуються мономери:

$CH_2 = CHX$ (де $X - H$, галогени, $COOH$, $COOR$, CN , $OCOR$, $CONH_2$, C_6H_5),

$CH_2 = CX_2$ ($X -$ галоген, полярна група),

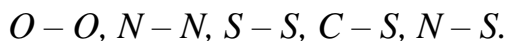
$CH_2 = CXY$ та ін., $Y -$ інша полярна група.

Основними стадіями (елементарними актами) полімеризації являються: ініціювання, ріст ланцюга, обрив ланцюгу і передача ланцюгу.

Ініціювання – це утворення радикалів чи активних центрів, що реалізується різноманітними шляхами:

1) При енергетичному впливі на мономер (нагрів, фотоліз, радіоліз). Приклад, самовільно полімеризується при нагріванні метилметакрилат.

2) При введенні ініціаторів – джерел радикалів, цей спосіб є основним. Кількість ініціатору, що вводиться невелика і складає приблизно 0,1 – 1% від маси мономеру. В якості ініціаторів використовують сполуки, що мають зв'язки:



Такими сполуками є пероксиди, діазосполуки, дисульфіди та ін.

В результаті розпаду ініціаторів утворюються вільні радикали – незаряджені фрагменти молекул, що мають неспарений електрон. Вільні радикали довго не існують – вони взаємодіють з іншими атомами і молекулами.

Зазвичай ініціатори радикальної полімеризації не є селективними до мономерів і їх обирають: за можливістю забезпечення необхідної швидкості утворення радикалів. Так, редокс-системи застосовують при кімнатній температурі чи при пониженій температурі, персульфати – при 40 – 70 °С, діазосполуки – при 50 – 70 °С, пероксид бензоїлу – при 80 – 95 °С. При

виборі ініціатору враховують його розчинність у необхідному розчиннику. Водорозчинні ініціатори: пероксид водню, персульфати, редокс-системи. В органічних розчинниках розчиняються: перекис бензоїлу, азоініціатори.

Таблиця 8 – Приклади розпаду різноманітних ініціаторів

Гідроперекис	$ROOH \rightarrow RO^\bullet + HO^\bullet$
Персульфат калію	$K_2S_2O_8 \rightarrow 2K^+ + 2SO_4^{\bullet 2-}$
Динітрилазодіізо- масляної кислоти	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{N} = \text{N} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{CN} \quad \quad \quad \text{CN} \end{array} \rightarrow \text{N}_2 + 2 \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \bullet \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CN} \end{array} $
Пероксид бензоїлу	$C_6H_5COO - OOC C_6H_5 \rightarrow 2C_6H_5COO^\bullet \rightarrow 2C_6H_5^\bullet + 2CO_2$
Редокс-система	$Fe^{2+} + H_2O \rightarrow Fe^{3+} + 2HO^- + \bullet OH$

Під час розкладу молекули ініціатора у розчині утворюються радикали, які з усіх боків оточені молекулами мономеру та розчинника, і впершу мить містяться у «клітці», з якої виходять завдяки дифузії. Час, протягом якого вони розміщені на відстані Ванн-дер-Ваальсових радіусів τ , можна розрахувати за формулою Ейнштейна:

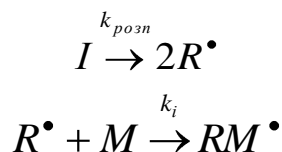
$$\tau = 1/6 \cdot r^2/D$$

де r^2 – середній квадрат зміщення молекули за час τ , D – коефіцієнт дифузії.

Якщо прийняти Ванн-дер-Ваальсовий радіус $r = 4 \cdot 10^{-8}$ і $D = 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, матимемо $\tau = 10^{-10} - 10^{-17}$ с. Якщо прийняти рух молекул у рідині як коливання з частотою 10^{13} с^{-1} , тоді за цей час радикали, перебуваючи в «клітці», зустрінуться $10^2 - 10^3$ разів, і хоча це число набагато менше ніж потрібно для повної рекомбінаційної радикалів, ймовірність цього процесу все ж відрізняється від нуля і може становити від декількох одиниць до десятків відсотків. Це явище має назву **ефект «клітки»**, або **ефект Рабіновича**.

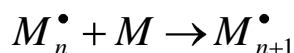
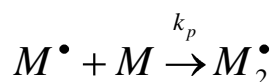
Розглянемо елементарні стадії радикальної полімеризації, що протікає за ланцюговим механізмом.

Ініціювання. Радикал, що утворився при розпаді ініціатора, приєднується до мономеру і утворює зростаючий ланцюг.



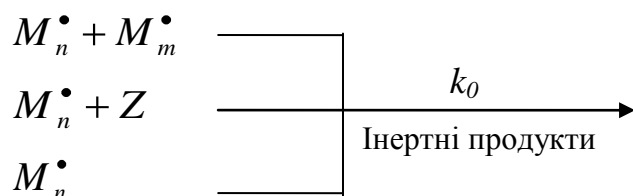
де $k_{\text{розп}}$ і k_i – відповідно константи швидкості розпаду ініціатора та ініціювання.

Ріст ланцюга – це приєднання молекул мономеру до активного центру, що повторюється багато разів



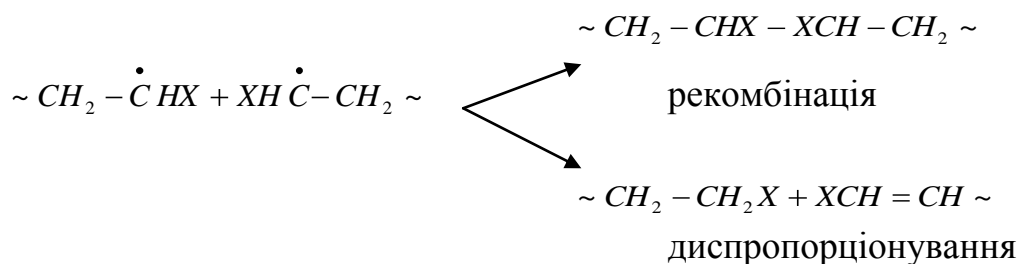
де k_p – константа швидкості росту ланцюга. Розвиток кінетичного ланцюга супроводжується утворенням матеріального ланцюгу.

Обрив ланцюга – це «загибель» (зникнення) активного центру внаслідок реакції з іншим активним центром, сторонньою речовиною чи в результаті молекулярної перебудови:



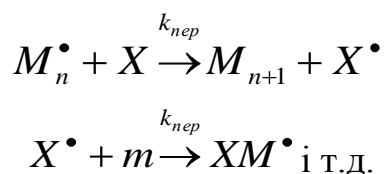
де k_o – константа швидкості обриву ланцюга.

При взаємодії двох радикалів можлива їх рекомбінація чи диспропорціонування:



Обрив може відбуватися при будь-якій довжині макрорадикалу, тому утворюються макромолекули різної довжини і полімер стає полідисперсним. Обрив можливий і при взаємодії макрорадикалу з *інгібітором*, яким може бути стабільний радикал (наприклад, дифенілпикрилгідразил), а також речовини, які перетворюються в малоактивні радикали (наприклад, бензохінон, динітробензол, молекулярний кисень, сірка та ін.). Інгібітори застосовуються для попередження полімеризації при зберіганні мономерів. В цьому випадку, зазвичай, достатньо невеликих добавок інгібітору – в кількості 0,1-1% від маси мономеру.

Передача ланцюга – це перехід активного центру на мономер, полімер, розчинник та ін.



де k_{nep} – константа швидкості передачі ланцюга.

Реакції обриву і передачі ланцюга називаються реакціями обмеження росту ланцюга. В результаті передачі ланцюга знижується молекулярна маса полімеру, що виходить із рівняння ступеня полімеризації:

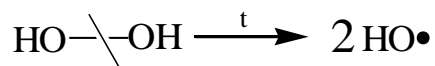
$$\bar{P} = v_p / (v_o + v_{nep}),$$

де v_p , v_o і v_{nep} – відповідно швидкість росту, обриву і передачі ланцюга. Тому передача ланцюга використовується для регулювання молекулярної маси полімеру, а передатчик ланцюга називається регулятором молекулярної маси.

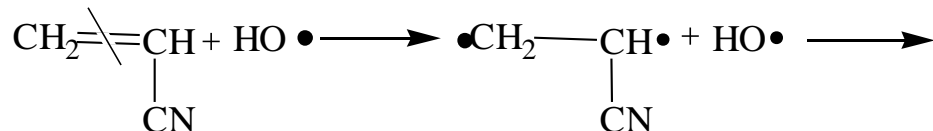
Розглянемо механізм радикальної полімеризації на конкретному прикладі, одержання поліакрилонітрилу (ПАН).

1. Реакція ініціювання:

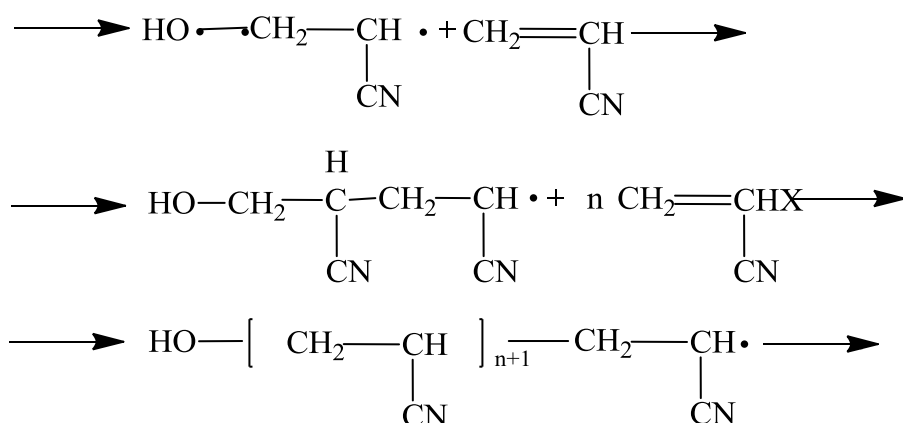
а) їй передуює розпад ініціатора (перекисі водню) по схемі:



б) реакція ініціювання: молекула мономера перетворюється у вільний радикал.

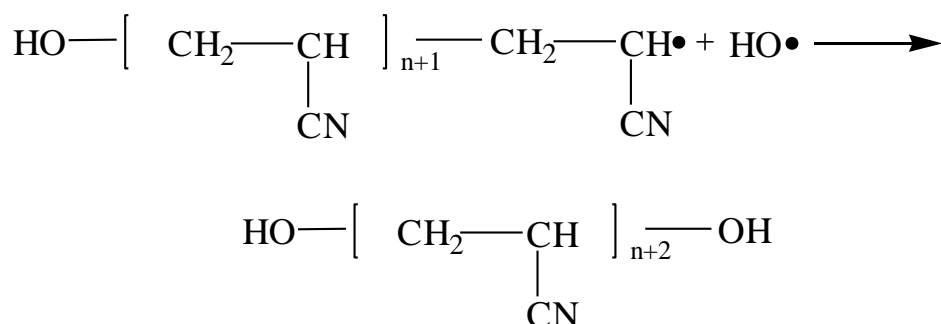


2. Реакція росту ланцюга – ряд однотипних реакцій приєднання молекул мономеру до активного центру, які повторюються багато разів:

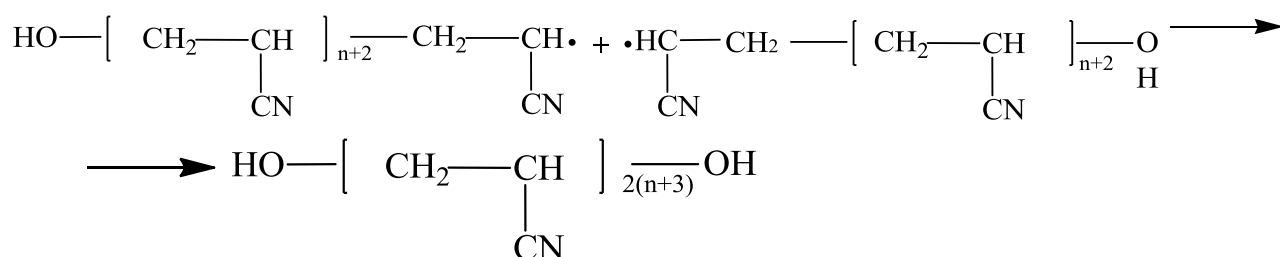


3. Реакція обриву ланцюга – це «загибель» активного центру – радикала під час зустрічі з іншим активним центром, наприклад рекомбінація радикалів:

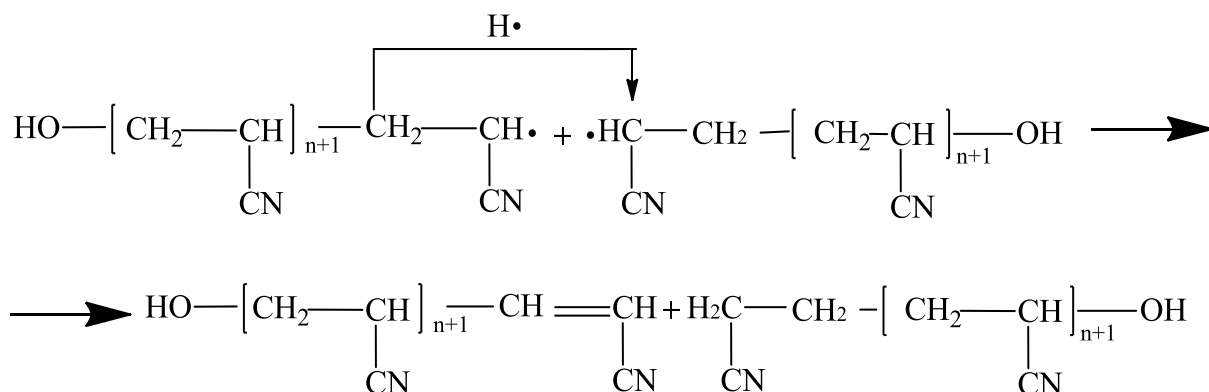
а) рекомбінація макромолекули на залишки ініціатора



б) рекомбінація зростаючих макрорадикалів



в) обрив ланцюга методом диспропорціонування



2.1.2. Кінетика радикальної полімеризації

Кінетика містить в собі швидкість реакції і механізм хімічної реакції. В залежності від механізму реакції її швидкість описується різними рівняннями. Розглянемо види різних рівнянь.

В загальному випадку швидкість полімеризації визначається рівнянням:

$$V = V_{in} + V_p + V_o \quad (2.1)$$

При утворенні великих макромолекул швидкість полімеризації дорівнює швидкості росту ланцюга:

$$V = k_p n [M] , \quad (2.2)$$

де k_p – константа швидкості росту, n – число ланцюгів, що ростуть, $[M]$ – концентрація мономеру.

Для знаходження рівнянь швидкості полімеризації застосовують принцип стаціонарності, тобто постійність концентрації радикалів в часі. Це виконується за умови $V_{in} = V_o$. Щоб отримати рівняння швидкості необхідно з виразу (2.2) виключити n .

1. При відсутності реакції обриву, тобто для утворення «живих» полімерів $n = [I]_0$, де $[I]_0$ – початкова концентрація ініціатору, тоді рівняння для V приймає вигляд:

$$V = k_p [I]_0 [M] \quad (2.3)$$

2. При наявності обриву ланцюгів.

а) Бімолекулярний обрив. В цьому випадку $V_o = k_0 n^2$ звідки $n = (V_o / k_0)^{1/2}$. При $V_{in} = V_o$ отримаємо $n = (V_{in} / k_0)^{1/2}$. Підставимо цей вираз у рівняння (2.2) і отримаємо

$$n = (V_{in} / k_0)^{1/2} [M] \quad (2.4)$$

У випадку термічного розпаду ініціатора $I \xrightarrow{k_{розн}} 2R^\bullet$ і $V_{in} = 2k_{розн}f[I]_0$, де f – ефективність ініціювання. Ефективність ініціювання – це частка радикалів, що утворилась при розпаді ініціатора, що приймають участь в ініціюванні полімеризації.

Після підстановки виразу v_{in} в рівняння (2.4) отримаємо

$$V = K[M][I]_0^{1/2} \quad (2.5)$$

де $K = k_p (k_{розн}f / k_0)^{1/2}$

б) Мономолекулярний обрив. В цьому випадку $V_0 = k_0 n$ і перетворення рівняння (2.2) проводиться аналогічно вищевикладеному. В результаті отримуємо

$$V = K[M][I]_0 \quad (2.6)$$

Слід відзначити, що всі вищевикладені рівняння швидкості полімеризації можуть застосовуватись для описання процесу тільки при малих конверсіях, коли всі складові рівняння є сталими величинами. Використання рівнянь у випадках глибокої полімеризації призводить до похибок.

При великих конверсіях, внаслідок збільшення концентрації полімеру, збільшується в'язкість реакційного середовища, що сповільнює дифузію макрорадикалів і знижує вірогідність рекомбінації і диспропорціонуванням. Тому зменшується обрив ланцюгів. При цьому концентрація радикалів в системі збільшується і швидкість полімеризації зростає. Це називається *гель-ефектом*.

Ступінь полімеризації. Ступінь полімеризації \bar{P} пов'язана з довжиною кінетичного ланцюга. *Довжину кінетичного ланцюга* (ν) визначають як середнє число молекул мономеру, що приходить на кожен радикал, що утворився при розпаді ініціатора. $\bar{P} = 2\nu$ – при обриві рекомбінацією і $\bar{P} = \nu$ – при обриві диспропорціонуванням.

На ступінь полімеризації суттєво впливає реакція передачі ланцюга. Ступінь полімеризації дорівнює довжині кінетичного ланцюга в момент обриву.

$$\bar{P} = \nu = V_p / V_{in} = V_p / V_0 = k_p [M][M^\bullet] / (k_{пер} [Z][M^\bullet]), \quad (2.7)$$

де $[Z]$ – концентрація агента передачі ланцюга Z . Після перетворення отримаємо

$$1/\bar{P} = k_{nep}[Z]/(k_p[M]), \quad (2.8)$$

враховуючи, що $(k_{nep}/k_p) = C_Z$ – константа передачі ланцюга на агент Z , отримаємо

$$\frac{1}{\bar{P}} = C_Z \frac{[Z]}{[M]}. \quad (2.9)$$

В загальному випадку передача ланцюга може відбуватись на агент Z , розчинник, мономер та ініціатор і вираз для \bar{P} має вид:

$$\frac{1}{\bar{P}} = C_Z \frac{[Z]}{[M]} + C_S \frac{[S]}{[M]} + C_I \frac{[I]}{[M]} + C_M \quad (2.10)$$

де C_Z, C_S, C_I, C_M – відповідно константи передачі ланцюга на агент Z , розчинник, ініціатор і мономер.

Згідно наведеному рівнянню, молекулярна маса полімеру збільшується зі збільшенням концентрації $[M]$ і зменшенням концентрації $[Z], [S], [I]$ і значень C_Z, C_S, C_I, C_M .

2.1.3. Радикальна сополімеризація

Сополімеризація – сумісна полімеризація двох або більше мономерів, являється важливим способом отримання полімерів. В загальному вигляді сополімеризацію можна зобразити схемою:



Склад сополімеру і характер розподілу ланок в ланцюзі залежить від складу вихідної мономерної суміші, реакційної здатності сомономерів і механізму сополімеризації. Більшість сополімерів отримують радикальною або іонною сополімеризацією, або ж сополікондинсацією.

Радикальна сополімеризація перебігає в декілька стадій: ініціювання, ріст, обрив і передача ланцюга. В порівнянні з полімеризацією кінетична схема сополімеризації дещо складніша. Для сополімеризації двох мономерів A і B можливі чотири варіанта росту ланцюга:



де A^\bullet і B^\bullet – активні центри, що відповідають мономерам A і B ;

k_{ij} – константа швидкості приєднання мономеру до радикалу.

Для сополімеризації можливо вивести рівняння, що пов'язує склад полімеру з вихідним складом мономерної суміші.

Мономер A витрачається по реакціям (2.11) і (2.13), а мономер B – по реакціям (2.12) і (2.14). Швидкості витрати мономерів при сополімеризації визначаються рівняннями.

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_{AA}[A^\bullet][A] + k_{BA}[B^\bullet][A] \quad (2.15)$$

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_{AB}[A^\bullet][B] + k_{BB}[B^\bullet][B] \quad (2.16)$$

Поділивши рівняння (2.15) на (2.16) отримаємо співвідношення швидкостей включення мономерів до складу сополімеру

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{k_{AA}[A^\bullet][A] + k_{BA}[B^\bullet][A]}{k_{AB}[A^\bullet][B] + k_{BB}[B^\bullet][B]} \quad (2.17)$$

В стаціонарному стані концентрації радикалів $\sim A^\bullet$ і $\sim B^\bullet$ постійні, тобто швидкості перехресного росту ланцюгу:

$$k_{AB}[A^\bullet][B] = k_{BA}[B^\bullet][A] \quad (2.18)$$

Після об'єднання рівнянь (2.17) і (2.18) і виключаючи значення стаціонарних концентрацій радикалів отримаємо *рівняння складу полімеру* чи *рівняння сополімеризації*:

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A](r_A[A] + [B])}{[B](r_B[B] + [A])} \quad (2.19)$$

де $[A]$ і $[B]$ – молярні концентрації мономерів, $d[A]$ і $d[B]$ – молярні концентрації ланок в сополімері.

$$r_A = k_{AA}/k_{AB} \text{ і } r_B = k_{BB}/k_{BA}.$$

Параметри r_A і r_B визначають відношення констант швидкостей приєднання радикалів до «своїх» і до «чужих» мономерів і є *відносними активностями мономерів* або ж *константами сополімеризації*. Наведене рівняння (2.19) є *диференціальним рівнянням складу Майо-Льюїса*. Це рівняння описує «миттєвий» склад полімеру і склад сополімеру на початковій стадії сополімеризації.

Для зручності використання рівняння сополімеризації (2. 9) можна виразити через f_A і f_B – мольні частки мономерів A і B у вихідній суміші, а також через F_A і F_B – мольні долі A і B у сополімері.

$$f_A = 1 - f_B = \frac{[A]}{[A] + [B]} \quad (2.20)$$

$$F_A = 1 - F_B = \frac{d[A]}{d[A] + d[B]} \quad (2.21)$$

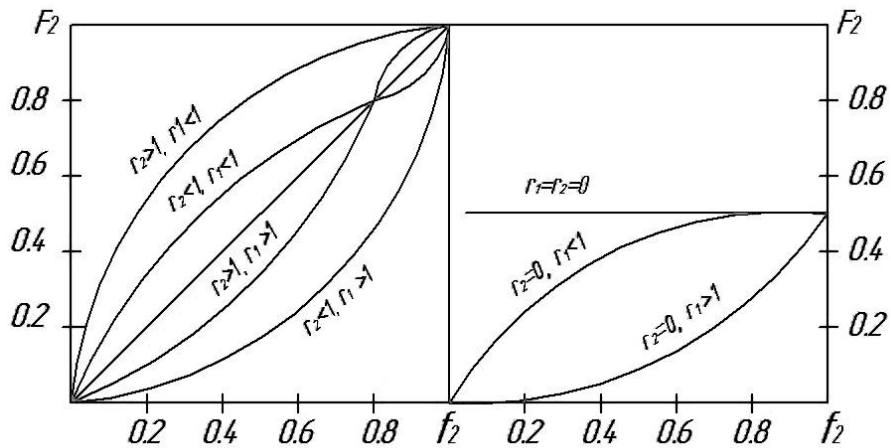


Рис. 14 – Залежність складу сополімеру від складу вихідної суміші мономерів, де F_2 і f_2 – відповідно мольні частки M_2 в сополімері і в мономерній суміші.

В результаті комбінації рівнянь (2.20) і (2.21) з рівнянням (2.19) отримаємо рівняння:

$$F_A = \frac{r_A f_A^2 + f_A f_B}{r_A f_A^2 + 2f_A f_B + r_B f_B^2} \quad (2.22)$$

Зведене рівняння (2.22) описує склад сополімеру як мольну частку компоненту A в сополімері.

Розглянемо залежність складу сополімеру від складу вихідної суміші при різних значеннях констант сополімеризації (рис. 14). Як видно з рисунка, форма кривих складу залежить від значень констант сополімеризації. Розглянемо різноманітні випадки:

1) $r_1 > 1$ і $r_2 < 1$, тобто для всіх співвідношень концентрацій мономерів у вихідній суміші сополімер збагачений ланками M_1 ;

2) $r_2 > 1$ і $r_1 < 1$, тобто при всіх співвідношеннях концентрацій мономерів у вихідній суміші сополімер збагачений ланками M_2 ;

3) $r_1 < 1$ і $r_2 < 1$, тобто при малому вмісті M_1 у вихідній мономерній суміші сополімер збагачений ланками M_1 , а при великих – ланками M_2 . В цьому випадку спостерігається схильність до чергування в сополімері ланок M_1 і M_2 , що посилюється при наближенні до нуля значень r_1 і r_2 . Крива складу перетинає діагональ діаграми складів в точці, що називається азеотропною, коли склад сополімеру дорівнює складу мономерної суміші.

4) $r_1 > 1$ і $r_2 > 1$ – випадок, що рідко реалізується на практиці, коли повинна бути отримана суміш гомополімерів чи утворитися сополімер з довгими послідовностями однакових ланок;

5) $r_1 = r_2 = 1$, тобто для всіх вихідних співвідношень концентрацій мономерів склад полімеру дорівнює складу мономерної суміші. В цьому випадку забезпечується отримання однорідного сополімеру аж до повного вичерпання мономерів;

б) $r_1 \approx r_2 \approx 1$. В такому випадку незалежно від складу суміші мономерів утворюється еквімолекулярний сополімер з регулярним чергуванням ланок.

Зазвичай добуток $r_1 r_2 < 1$ і досить рідко коли $r_1 r_2 = 1$, що відповідає ідеальній сополімеризації [2].

Слід зазначити, що диференціальне рівняння сополімеризації може бути використане тільки у тому випадку, коли склад полімеру визначається при малих конверсіях. Якщо сополімер був отриманий при високій глибині перетворення, то для розрахунку використовують інтегральне рівняння Майо-Льюїса чи Абкіна. Зазначені рівняння засновані на припущенні про незалежність реакційної здатності часток. Що ростуть, від природи передостанньої ланки. Рівняння сополімеризації не можуть бути застосовані, коли реакційна здатність реагуючих часток залежить від природи передостанньої ланки, у випадку сополімеризації мономерів з полярними і об'ємними замісниками, у випадку паралельно перебігаючої з сополімеризацією деполімеризації, у випадку гетерофазної сополімеризації та інших.

2.1.3.1. Визначення констант сополімеризації

Визначення констант сополімеризації здійснюють різноманітними методами, але всі вони полягають в експериментальному визначенні складу полімеру, отриманого при малих конверсіях (менше 5%) для декількох різних сумішей мономерів M_1 і M_2 . Введемо позначення для складу вихідної мономерної суміші і складу полімеру:

$$M = [M_1]/[M_2] \text{ і } Z = [m_1]/[m_2]$$

Метод Майо-Льюїса

Рівняння сополімеризації можна записати наступним чином:

$$r_2 = r_1(E^2 / Z) + \left(\frac{E}{Z} - E\right) \quad (2.23)$$

Після чого для довільних значень r_1 розраховують за рівнянням (2.23) відповідні значення r_2 і для кожної пари значень E і Z отримують серію прямих в координатах $r_2 = f(r_1)$, (рис. 15). За координатами точки перетину прямих знаходять шукані значення r_2 і r_1 .

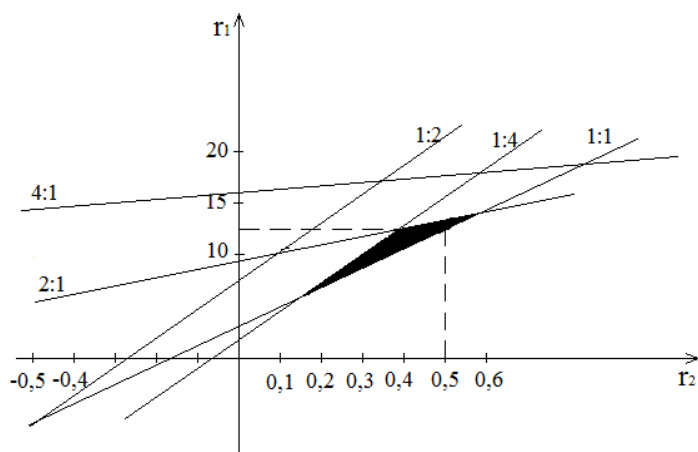


Рис.15 – Графічний метод визначення констант сополімеризації за методом Майо-Льюїса.

Метод Файнемана-Роса

В основі методу лежить модифікація рівняння сополімеризації

$$\frac{E}{Z} - E = -r_2 + r_1(E^2 / Z) \quad (2.24)$$

При побудові залежності $\frac{E}{Z} - E$ від (E^2 / Z) отримують пряму (рис. 16)

и за величиною відрізка, що відсікається на осі ординат, визначають значення $(-r_2)$, а за кутом нахилу прямої до осі абсцис $-r_1 (r_1 = \text{tg}\alpha)$.

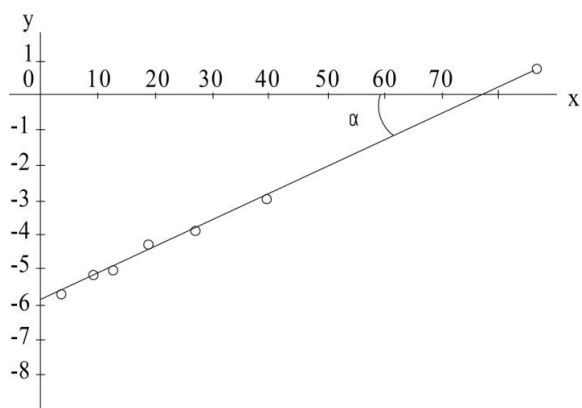


Рис. 16 – Графічний спосіб визначення констант сополімеризації за методом Файнемана-Роса.

де $x = (E^2 / Z)$

$$y = \frac{E}{Z} - E$$

Схема «Q – e»

Для кількісної характеристики реакційної здатності мономерів в процесі радикальної сополімеризації великого значення набула схема «Q – e», запропонована Алфрейєм і Прайсом. В основі методу лежить припущення, що константу швидкості приєднання радикалу i до мономеру j можливо представити рівнянням:

$$k_{ij} = D_i C_i Q_i \exp(-e_i e_j) \quad (2.25)$$

Індекси i та j відносяться до макрорадикалу і мономеру відповідно, в рівнянні (2.25) Q і e – параметри, що характеризують загальну реакційну здатність радикалу і мономеру; e – параметр, що характеризує полярні властивості (мономеру і радикалу надається одне і теж саме значення e).

Значення констант сополімеризації пов'язані з параметрами Q і e рівняннями:

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} \exp[-e_1(e_1 - e_3)] \quad (2.26)$$

$$r_2 = \frac{Q_2}{Q_3} \exp[-e_2(e_2 - e_3)] \quad (2.27)$$

Значення Q і e обчислюють виходячи з емпіричних значень r_2 і r_1 з використанням в якості стандарту стиролу. Вибір стиролу зумовлений тим, що він здатний вступати в реакцію сополімеризації з переважною більшістю мономерів. Для стиролу $Q = 1$ і $e = -0.8$. Згідно схемі « $Q-e$ » мономери зі значеннями параметру e , що дуже відрізняються характеризуються тенденцією до чергування ланок в ланцюзі. Сополімеризація мономерів з близькими параметрами Q і майже ідеальними параметрами e призводить до азеотропної сополімеризації.

Схема « $Q-e$ » має наближений емпіричний характер, а також немає повного теоретичного обґрунтування. Проте схема « $Q-e$ » є корисною, оскільки на її основі можливо оцінити відносну реакційну здатність мономерів і роль полярних факторів для більшості мономерів, що сополімеризуються. Значення Q і e для багатьох мономерів наводяться в довідниковій літературі.

Склад сополімеру при глибоких конверсіях. Рівняння сополімеризації (для даної пари мономерів з відомими константами сополімеризації і визначеним складом вихідної суміші мономерів) дозволяє розрахувати миттєвий склад сополімеру. Виходячи з рівняння сополімеризації неможна передбачити склад сополімеру, отриманого при конверсіях 50-60%, що має місце в промислових процесах. Зміна з конверсією складу мономерної суміші і складу сополімеру призводить до прогресуючої *композиційної неоднорідності* сополімеру, що утворюється. Розподіл за складом (ступінь неоднорідності) залежить від конверсії. З підвищенням конверсії збільшується неоднорідність сополімеру за складом.

Для отримання однорідного за складом сополімеру необхідно керуватися наступним:

- підбирають мономерні пари з константами сополімеризації, близькими до одиниці, щоб склад мономерної суміші мінімально змінювався зі збільшенням конверсії;
- реакцію проводять по можливості ближче за азеотропний склад;
- обмежуються мінімально можливими конверсіями при отриманні сополімеру;
- зберігають постійний склад мономерної суміші шляхом додавання в ході реакції в реакційну суміш більше активного сомономеру.

2.1.4. Іонна полімеризація

В промисловості до середини 50-х років ХХ століття при отриманні полімерів основне місце посідала радикальна полімеризація. В даний час поряд з радикальними процесами використовуються і іонні процеси, на долю яких припадає близько 20% від загальної маси полімерних матеріалів. Іонною полімеризацією в промисловості отримують ПЕ, ПП, ПБ, поліформальдегід.

Іонну полімеризацію ще називають каталітичною, тому що протікає в присутності каталізатора, при цьому необхідно, щоб мономер і каталізатор володіли донорно-акцепторною спорідненістю. Іонна полімеризація може бути викликана різноманітними полярними сполуками, що здатні призводити до розриву ненасичених зв'язків ($C=C$, $C=O$, $C=N$) чи розкриття карбоциклів і циклів, що містять гетероатоми (O, N, S). Крім того, іонна полімеризація може перебігати і під дією іонізуючого випромінювання (*радіаційна полімеризація*) і електричного струму. Тому використовуючи іонну полімеризацію, можна отримати більше число полімерів в порівнянні з радикальною.

В залежності від знаку заряду на кінцевому атомі ланцюгу, що росте іонну полімеризацію поділяють на *аніонну* (від'ємний заряд) і *катіонну* (додатній заряд).

Активні центри при іонній полімеризації є полярними утвореннями, компоненти яких називаються зростаючим іоном (R^+ і R^-) і протиіоном (A^- чи B^+).

Характер зв'язку між компонентами каталізатору залежить від їх властивостей і природи реакційного середовища. Активний центр може бути *поляризованою молекулою, іонною парою чи вільним іоном*.

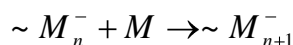
Наприклад, при аніонній полімеризації:



Різні типи іонних форм володіють різною реакційною здатністю. На іонізаційну рівновагу, що наведена вище, суттєво впливає природа реакційного середовища і тому іонна полімеризація на відміну від радикальної сильно залежить від реакційного середовища. В наслідок залежності іонної полімеризації від природи розчинника проводити іонну полімеризацію дещо складніше, ніж радикальну полімеризацію, проте вона забезпечує можливість отримання стереорегулярних полімерів – полімерів більш високої якості. Іонній полімеризації властива також відсутність реакцій обриву і передачі ланцюга, тобто утворюються «живі» полімери [2].

2.1.4.1. Аніонна полімеризація

При аніонній полімеризації кінець ланцюга, що росте, заряджений від'ємно і ріст ланцюга можна зобразити наступним чином



Каталізаторами аніонної полімеризації виступають агенти, що за характером переважно є лужними металами чи похідними металів 1 і 2 груп періодичної системи (аміди, алкоголяти, алкіли, ароматичні комплекси).

Мономери для аніонної полімеризації:

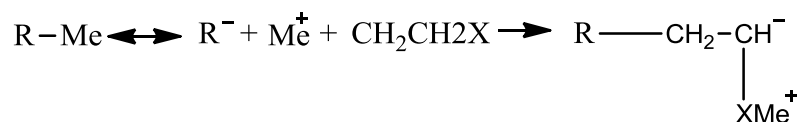
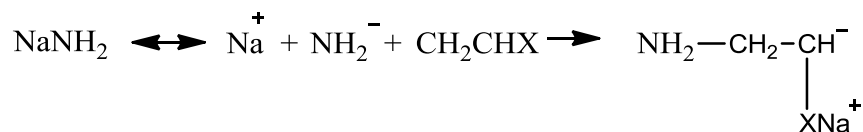
- Ненасичені сполуки складу $CH_2 = CXY$, де X – група, що знижує електронну густину при подвійному зв'язку (наприклад, CN , NO_2 , $C_6H_5 - CH = CH_2$), Y – інша полярна група.
- Гетероциклічні сполуки (окиси, тіоокиси, лактони, лактами, силосани).
- Карбонільвмісні сполуки (наприклад, альдегіди полімеризуються через зв'язок $C=O$)

При цьому розрізняють:

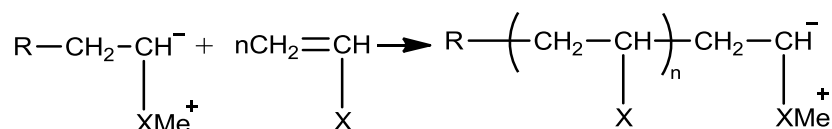
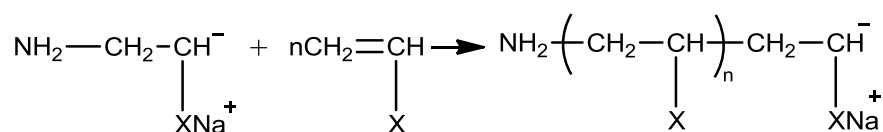
- 1) взаємодію мономера з «вільним» аніоном (реакція амідю натрію в середовищі рідкого аміаку): $A^- + M \rightarrow A-M^-$;
- 2) з полярними речовинами основного характеру (металоорганічні сполуки): $R^- Me^+ + M \rightarrow R-M^- Me^+$;
- 3) взаємодія з переносом електрона від каталізатора до мономера (взаємодія з лужними металами): $Me + M \rightarrow Me^+ M^-$ [5].

Механізм аніонних процесів у присутності NaNH_2 або металоорганічних сполук:

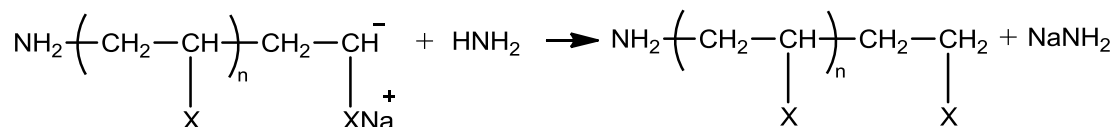
1. Ініціювання (каталіз):



2. Ріст ланцюга:



3. Припинення росту (обрив) ланцюга – шляхом передачі на розчинник (NH_3):



Часто аніонна полімеризація проходить в умовах, де відсутні реакції обриву ланцюга й ріст проходить до повного вичерпування, зникнення мономера. Аніонні центри залишаються незмінними, тому що переміщення протона (або іншої позитивної частинки) від розчинника відсутнє. Тому такі полімерні аніони називають «живучими» полімерами. «Живучі» полімери утворюються в результаті використання розчинників (тетрагідрофуран, діоксан, 1,2-диметоксіетан), нездатних обривати зростаючий аніон у результаті передачі ланцюга.

Додавання, після 100% конверсії, нової порції мономера до «живучих» полімерів викликає додаткову полімеризацію. ММ у такому разі зростає, тому що число полімерних молекул не змінюється.

У разі обриву ланцюга швидкість реакції описують рівняннями, як і для катіонної полімеризації [5]:

$$V_i = k_i[M][kat]$$

$$V_p = k_p[M][M^-]$$

$$V_o = [M^-][S]$$

Ступінь полімеризації

$$\bar{P} = V_p/V_o = k_p/k_o \cdot [M]/[S]$$

Швидкість полімеризації

$$V = V_i \bar{P} = k_i \cdot k_p/k_o \cdot [M]^2 [kat]/[S]$$

де $[S]$ – концентрація розчинника.

Метод полімеризації з утворенням «живучих» полімерів є унікальним способом синтезу стандартних полімерних зразків заданої ММ і ступеня полімеризації.

Хоча в результаті такої полімеризації не повинен проходити обрив ланцюга, присутність найменшої кількості домішок і забруднень може змінити цей стан. Треба щоб застосовувати спеціальні методи для очистки від O_2 , CO_2 , CO . O_2 і CO_2 , приєднуються до макроаніонів, утворюючи перокси- й карбоксианіони. Ці аніони недостатньо активні, і ланцюг обривається. Вода реагує з переносом протона H^+ .

На практиці живучі кінці полімерів за бажанням обривають додаванням такого агента переносу, як вода. Величезна швидкість протікання аніонних реакцій полімеризації порівняно з радикальною полімеризацією, як і в разі катіонної полімеризації, пояснюється різницею в концентраціях зростаючих аніонів і радикалів на 5–6 порядків. Для радикальної полімеризації $[R^\cdot] = 10^{-9} \div 10^{-7}$ моль/л. Для аніонної полімеризації $[M^-] = 10^{-3} \div 10^{-2}$ моль/л [6].

Швидкість аніонної полімеризації і молекулярна маса полімеру, що утворюється, визначається співвідношеннями:

$$V_p = [M][I_0] \quad (2.28)$$

$$\bar{P} = q([M]/[I_0]) \quad (2.29)$$

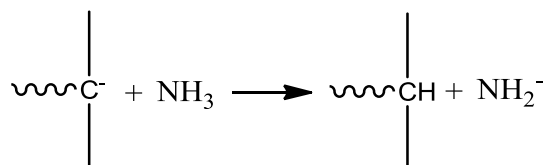
де q – конверсія.

При $k_{in} > k_p$ ланцюги ростуть одночасно і утворюється полімер з вузьким молекулярно-масовим розподілом.

Швидкість аніонної полімеризації залежить від природи розчинника і збільшується зі збільшенням полярності.

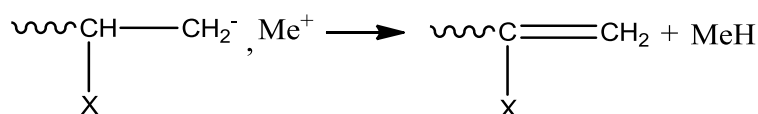
Обрив ланцюга можливий при наступних випадках:

1) За рахунок реакції передачі ланцюга (шляхом відриву активним центром протону від розчинника чи мономеру)



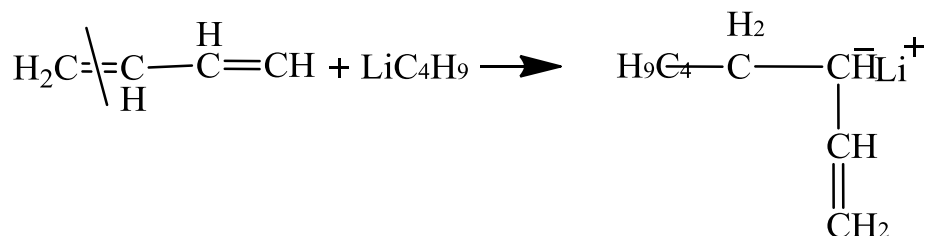
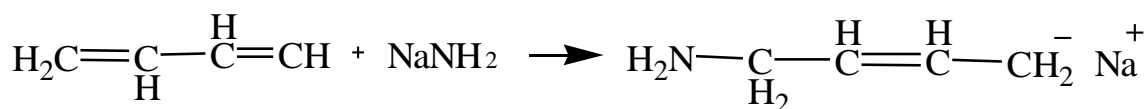
Прикладом такої реакції може бути обрив ланцюга при полімеризації стиролу під дією калію в рідкому аміаку.

2) При переносі гідрид-іона з кінця ланцюга на протион чи мономер

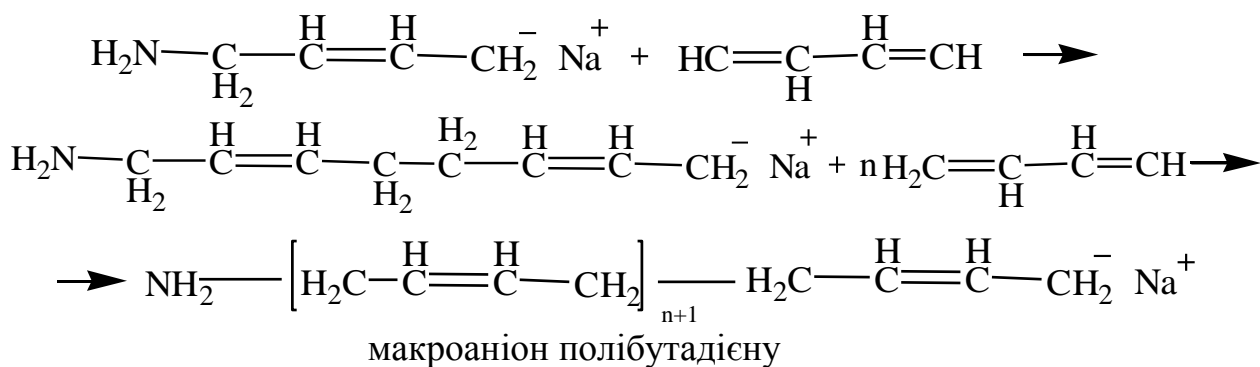


Розглянемо механізм аніонної полімеризації на конкретному прикладі, одержання полібутадієнового каучуку:

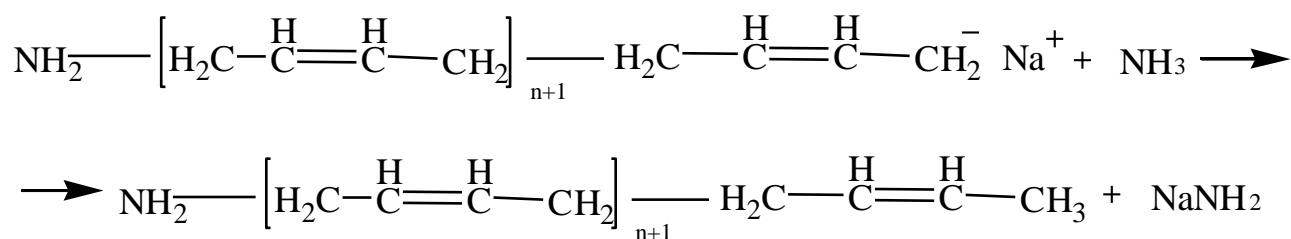
1. Утворення активного центру (в залежності від природи каталізатору можуть розірватися два чи один подвійний зв'язок, в результаті отримуємо лінійний чи розгалужений полімер)



2. Ріст ланцюга

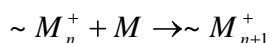


3. Обрив ланцюга через молекулу розчинника



2.1.4.2 Катіонна полімеризація

При катіонній полімеризації кінець ланцюга, що зростає, заряджений позитивно і ріст ланцюга можна представити у вигляді



Каталізаторами є сполуки кислотного характеру:

Протонні кислоти (H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 , HJO_4 , HF , HBr),

Апротонні кислоти – реагенти Фриделя-Крафтса з загальною формулою MeX_n , де Me – метал, X – галоген. Це кислоти Льюїса (BF_3 , BCl_3 , AlBr_3 , TiCl_4 , FeCl_3). При використанні апротонних кислот необхідним є співкаталізатор – вода, спирти, протонні кислоти, ефіри і ін.)

Мономерами для катіонної полімеризації є:

- Вінілові і дієнові мономері, що містять електронодонорні замісники при подвійному зв'язку (наприклад, ізобутилен $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)_2$, ізопрен, α -метилстирол). Зі збільшенням електропозитивності замісника активність мономеру в катіонній полімеризації збільшується.

- Карбонільмісні сполуки (по зв'язку $\text{C} = \text{O}$), наприклад, формальдегід;

- Гетероциклічні мономері (з розкриттям циклу), наприклад, оксиди олефінів.

Каталізатор має першочергове значення. Наприклад, полімеризація ізобутилену у присутності BF_3 протікає з вибухом навіть за низьких температур і закінчується за декілька секунд, у разі використання AlBr_3 – за декілька хвилин, а TiCl_4 – годинами.

Існує ряд закономірностей, що відрізняють катіонну полімеризацію від радикальної:

- ММ зменшується за наявності в реакційному середовищі невеликих добавок H_2O та інших речовин, здатних іонізуватися;

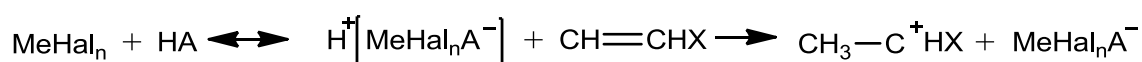
– полімеризація значно прискорюється в разі застосування разом із каталізатором невеликих кількостей води, кислот та інших донорів протонів (співкаталізаторів);

– на реакцію суттєво впливає діелектрична постійна середовища;

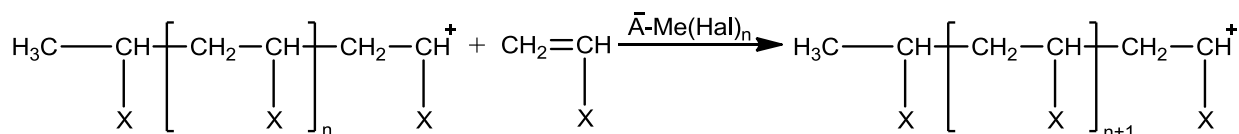
– енергія активації катіонної полімеризації завжди менша, ніж за радикальної (15 ккал/моль). Тому катіонна полімеризація проходить з дуже великою швидкістю.

Катіонна полімеризація починається з того, що каталізатор $MeHal_n$, реагуючи зі співкаталізатором HA , утворює комплексну сполуку, яка є сильною кислотою.

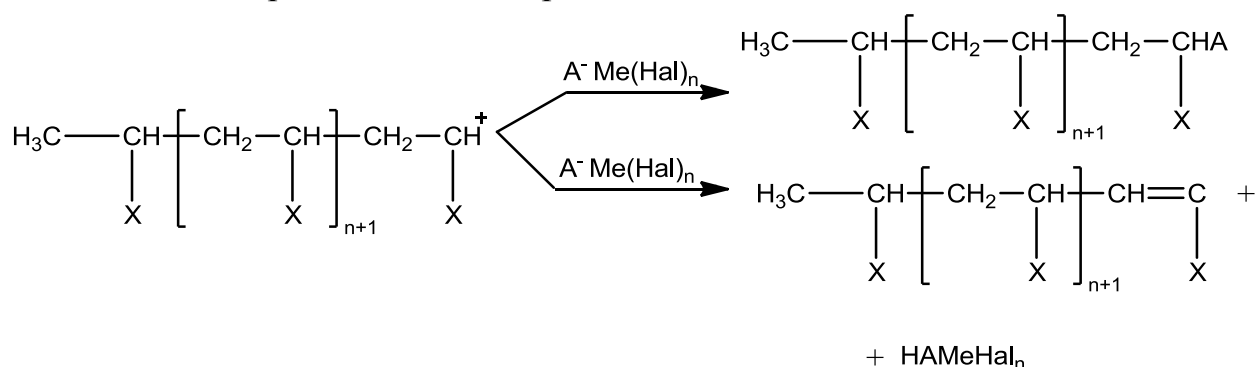
1. Ініціювання (каталіз) полягає в приєднанні протона цієї комплексної кислоти до молекули мономера $CH_2=CHX$



2. Ріст ланцюга. Кожний акт подальшого приєднання мономера до іона карбонію під час росту ланцюга супроводжується переміщенням позитивного заряду на кінець ланцюга з утворенням нового іона, у полі якого міститься протиіон:

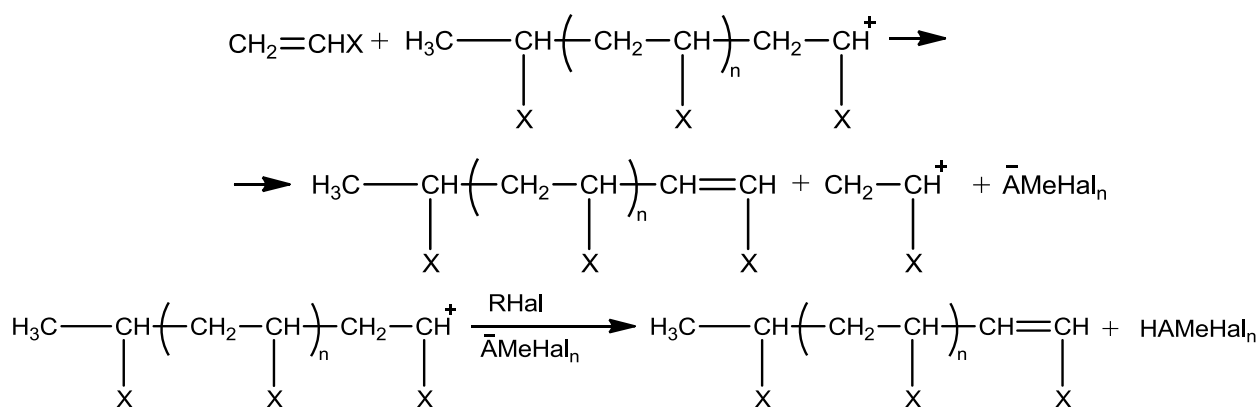


3. Обрив ланцюга. Ріст ланцюга припиняється внаслідок відщеплення (регенерації) комплексної кислоти від макроіона й перетворення його в неактивний незаряджений полімер:

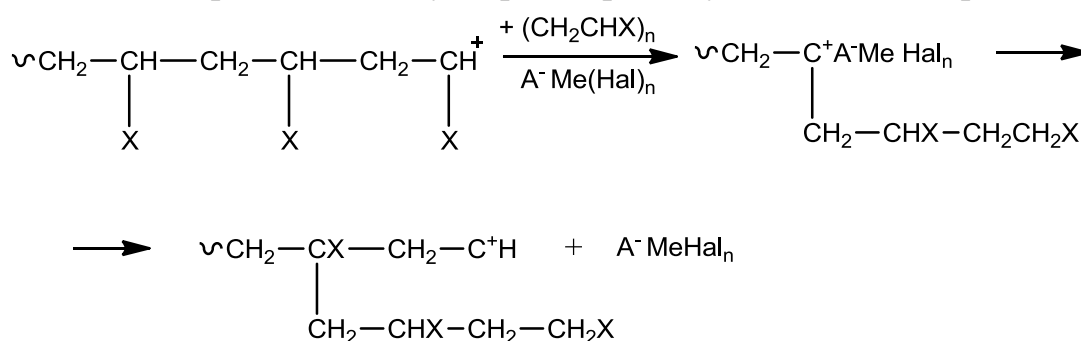


Унаслідок того, що однаково заряджені макроіони взаємно відштовхуються, обрив ланцюга шляхом рекомбінації неможливий.

Під час катіонної полімеризації, як і під час радикальної, існує передача ланцюга на мономер і розчинник.



Регенований каталізатор може реагувати з неактивною макромолекулою, тобто процес зворотний. Передача ланцюга на полімер також можлива й призводить до утворення розгалуджених полімерів:



Високу швидкість катіонної полімеризації за низьких температур пояснюють високою концентрацією активних центрів ($\approx 10^{-3}$ моль/л), що зв'язано з миттєвим ініціюванням і відносно повільним обривом ланцюга. Концентрація активних центрів під час радикальної полімеризації менша на 5 порядків.

Катіонну полімеризацію зупиняють (гальмують) за допомогою основ, які нейтралізують компоненти кислоти або взаємодіють з карбо-іоном:



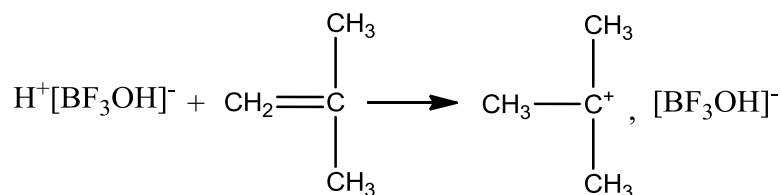
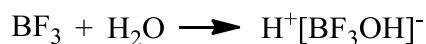
Полімери, одержані катіонною полімеризацією, вирізняються високою регулярністю, через те, що молекули весь час приєднуються одним кінцем одна до одної (голова до хвоста). Катіонну полімеризацію здійснюють за понижених температур 0°C ($-5 \div -70^\circ\text{C}$). У результаті низької температури полімери мають збільшену молекулярну масу і макромолекули майже не містять розгалужень.

Полімеризацію, як правило, проводять у середовищі з низькою електричною постійною (вуглеводні). Тому аніон каталізатора не віддаляється на значну віддаль від макроіона. Протиіон (аніон) впливає на реакцію росту й обриву ланцюга. У цьому відношенні катіонна

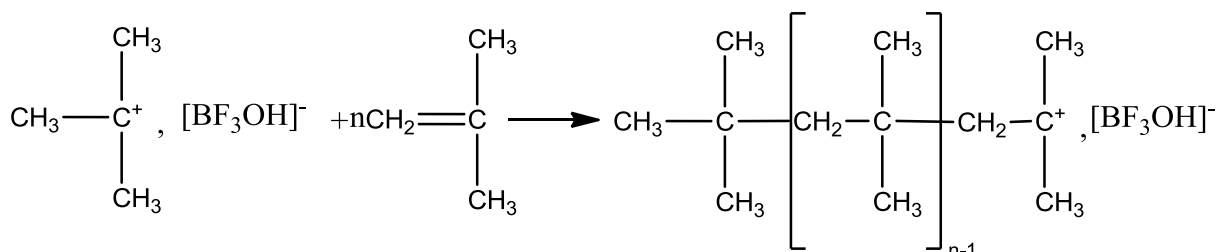
полімеризація відрізняється від радикальної, в якій R^\bullet , що виникли в результаті розкладу ініціатора, впливають тільки на стадію зародження ланцюга (ініціювання) [5].

Схему катіонної полімеризації на прикладі ізобутилену в присутності BF_3 і співкаталізатору H_2O можна подати наступним чином:

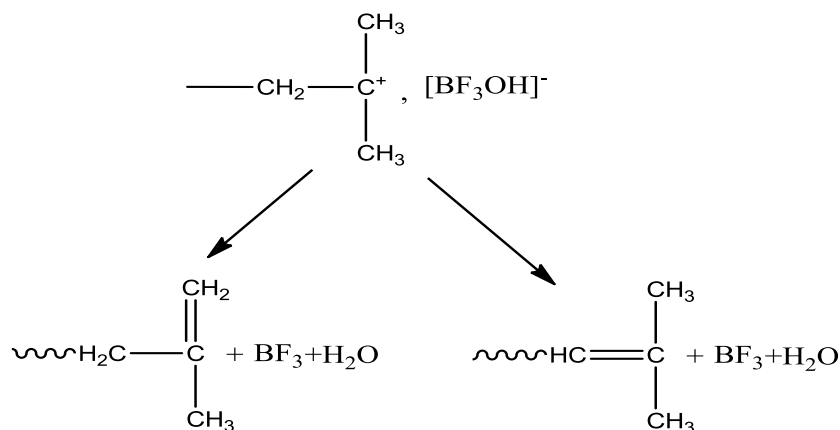
1. Ініціювання:



2. Ріст ланцюга



3. Обрив ланцюга при катіонній полімеризації – явище не поширене, проте може мати місце:



При катіонній полімеризації швидкість процесу і молекулярна маса полімерів описується різними рівняннями (для кожної системи «мономер – каталізатор – розчинник»). Проте для більшості катіонних систем загальним є: швидкість пропорційна концентрації ініціатора, а молекулярна маса не залежить від концентрації каталізатору (на відміну від радикальної полімеризації).

Для катіонної полімеризації швидкості елементарних стадій мають вигляд:

Ініціювання	$V_{in} = k_{in}[I]$
Ріст ланцюга	$V_p = k_p[P_n^+][M]$
Обрив ланцюга	$V_o = k_j[P_n^+]$
Передача ланцюга	$V_{nep} = k_{nep}[P_n^+][M]$

де $[P_n^+]$ – концентрація активних центрів.

В умовах стаціонарності, тобто $V_{in} = V_o$ швидкість полімеризації дорівнює $V_{in} = [(k_{in}k_p)/k_o][M][I]_o$.

Для середньочислового ступеню полімеризації залежність має вигляд

$$\bar{P} = V_p / (V_o + V_{nep}) = k_p[M] / (k_o + k_{nep}[M]) \quad (2.30)$$

$$1/\bar{P} = k_o / (k_p[M]) + k_{nep} / k_p \quad (2.31)$$

Сумарна енергія активації ($E_{сум}$) катіонного процесу визначається виразом $E_{сум} = E_{in} + E_p + E_o$. Часто $E_o > (E_{in} + E_p)$ і тому $E_{сум} < 0$, тобто швидкість катіонної полімеризації і молекулярна маса збільшується з пониженням температури (на відміну від радикальної полімеризації). Наприклад, при катіонній полімеризації ізобутилену.

Роль середовища при катіонній полімеризації зводиться до:

- 1) Стабілізації тих чи інших форм активних центрів (поляризованої молекули, іонних пар чи вільних іонів).
- 2) Зміни реакційної здатності активних центрів. Це залежить від: полярності середовища, специфіки сольватації, співкаталітичної дії розчинника.

Вплив полярності середовища. Зазвичай швидкість катіонної полімеризації і молекулярна маса збільшується зі збільшенням полярності середовища. Наприклад, в системі «стирол – $SnCl_4$ – розчинник» при переході від бензолу ($\epsilon = 2.3$) до нітробензолу ($\epsilon = 36$) швидкість полімеризації збільшується в 100 разів, а молекулярна маса збільшується в 5 разів.

Вплив сольватуючої здатності розчинника. Якщо розчинник здатний до комплексоутворення з каталізатором, то активність каталізатору може сильно змінюватись чи повністю пригнічуватись. Наприклад, *o*-нітротолуол і етанол мають близькі діелектричні проникності, проте в середовищі спирту катіонна полімеризація не перебігає.

2.1.4.3. Координаційно-іонна полімеризація

В даний час в промисловості для отримання стереорегулярних полімерів широко застосовується координаційно-іонна полімеризація. Однією з найбільш суттєвих відмінностей стереорегулярних полімерів від нерегулярних (атактичних) полімерів є здатність перших утворювати тривимірні кристали. Необхідність отримання полімерів, що здатні до кристалізації, зумовлена наявністю в них високих температур плавлення і поганої розчинності. Стереорегулярні полімери отримують на основі α -олефінів, дієнів і ряду полярних мономерів.

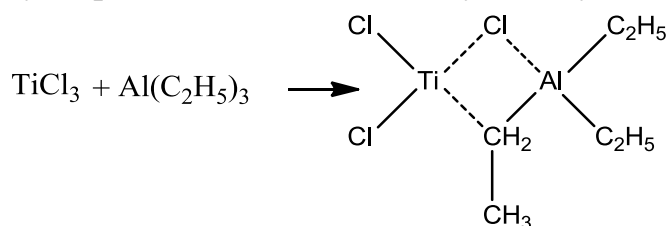
Координаційно-іонною полімеризацією називають каталітичні процеси утворення макромолекул, в яких стадії розриву ланцюга в мономері передують утворення координаційного комплексу між мономером і каталізатором.

Каталізатори, що дають змогу отримувати стереорегулярні полімери, називаються *стереоспецифічними*. В якості таких каталізаторів найбільшого поширення набули комплексні сполуки, що утворюються при взаємодії органічних сполук металів 1 - 3 груп Періодичної системи з солями перехідних металів 4 - 8 груп. Такі каталізатори називаються каталізаторами Циглера-Натта (відкриті в 1954 році і названі на честь імен вчених, що їх відкрили). З каталізаторів Циглера-Натта в промисловості використовують комплекси алюмінійалкілів чи алкілгалогенідів в поєднанні з галогенідами титану. Перевагами каталізаторів є можливість широкого варіювання їх складу і відповідно, каталітичної активності і стереоспецифічності дії. Такі каталізатори застосовуються при полімеризації неполярних олефінів (етилен, пропілен) і дієнів (бутадиєн, ізопрен). Так, при низькому тиску отримують поліетилен з високим ступенем кристалічності.

Механізм полімеризації на каталізаторах Циглера-Натта.

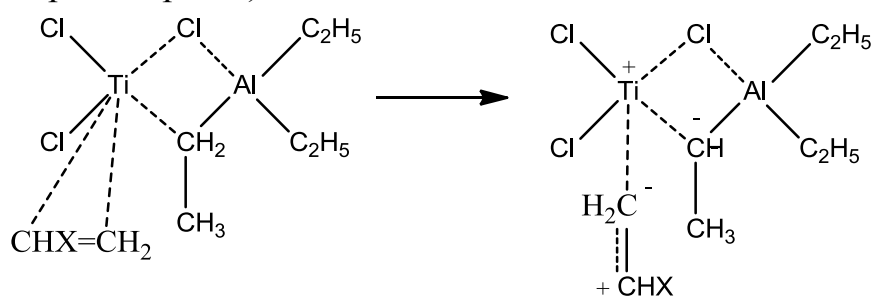
Розглянемо механізм полімеризації вінілових і дієнових мономерів на каталітичному комплексі трихлориду титану з триетилалюмінієм.

При змішуванні компонентів каталізатору Циглера-Натта в середовищі інертних вуглеводнів – розчинників мономеру за відсутності кисню утворюється комплекс наступної будови:

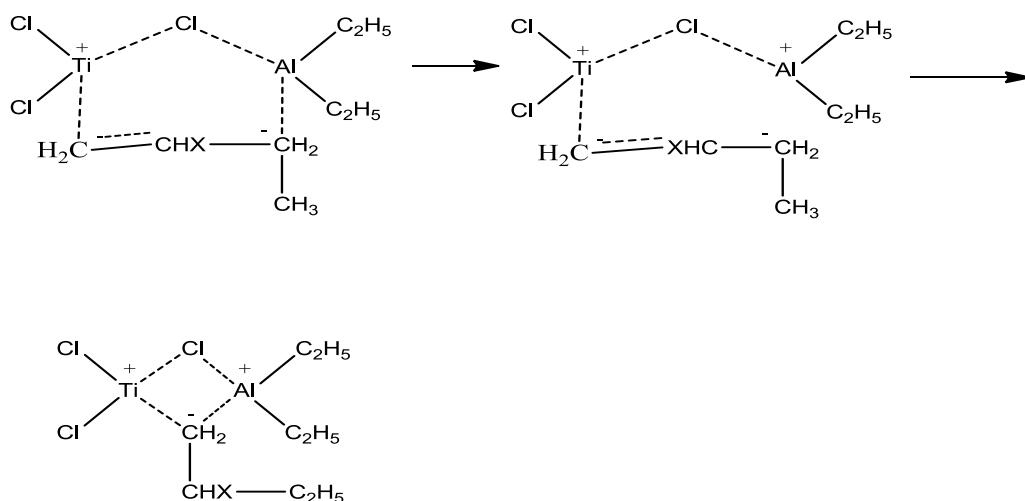


Полімеризації передують координація молекул мономеру (етилену чи його похідного) біля атому Ti з утворенням π -комплексу подвійного зв'язку

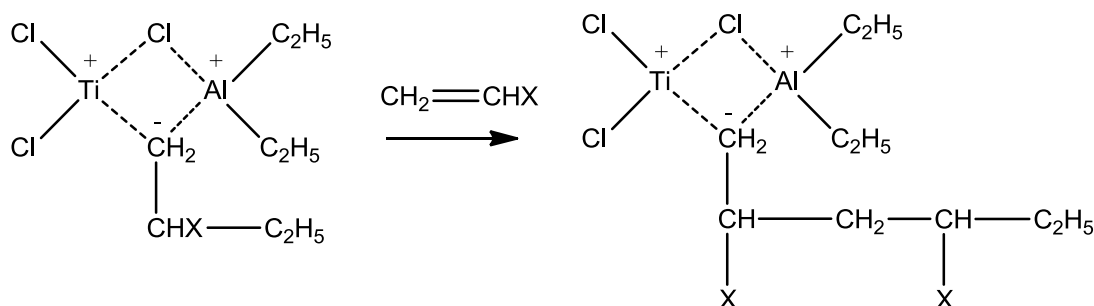
мономеру (донор електронів) з перехідним металом каталізатору *Ti* (акцептор електронів).



Поява π -комплекс послаблює зв'язок *Me* – *R* в комплексі і він руйнується. До складу комплексу впроваджується молекула мономеру з утворенням нового шестичленного циклу з наступною перебудовою його в чотиричленний цикл:



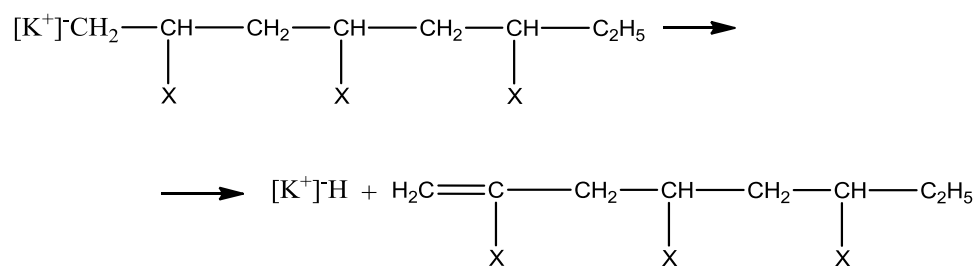
Знову відновлений чотиричленний цикл в комплексі містить в своїй структурі один з атомів вуглецю молекули мономеру, а вихідна етильна група видаляється з циклу. Подальше приєднання молекул мономеру відбувається аналогічно. При цьому заміник *X* при атомі вуглецю в молекулі мономеру зберігає певне просторове розташування відносно площини основного ланцюга.



При збереженні в процесі росту ланцюга мономерних ланок з певним просторовим розташуванням замісників утворюються стереорегулярні полімери.

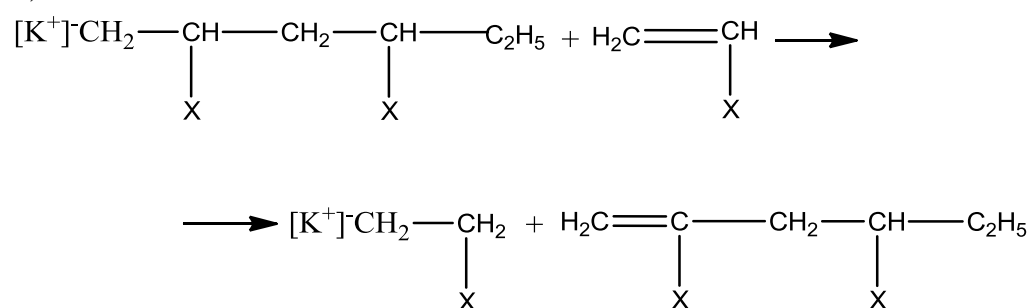
При координаційно-іонній полімеризації обрив молекулярного ланцюгу можливий в результаті передачі ланцюга на металоорганічну сполуку (А) чи мономер (Б).

А)



де $[K^+]$ – каталізатор, координаційно з'єднаний з мономером.

Б)



Полімеризація на комплексних каталізаторах може перебігати і без обриву ланцюга з утворенням «живучих» полімерів.

При координаційно-іонній полімеризації на каталізаторі $Al(C_2H_5)_3 - TiCl_3$ утворюються полімери, що містять до 96% стереорегулярної структури. Стереорегулярність зменшується при наявності в реакційному середовищі домішок, а також з підвищенням температури.

При полімеризації пропілену на каталізаторі $Al(C_2H_5)_3 - TiCl_3$ значення молекулярної маси полімеру практично не залежить від температури і при постійній концентрації $TiCl_3$ залежить від концентрації $Al(C_2H_5)_3$:

$$\frac{1}{P} = A + \frac{k_0 \sqrt{C_{AL}}}{k_2 [M]} \quad (2.32)$$

де P – ступінь полімеризації, C_{Al} – концентрація $Al(C_2H_5)_3$, k_0 і k_2 – відповідно константи швидкості обриву і росту ланцюгу, $[M]$ – концентрація мономеру, A – постійна реакції обриву ланцюга.

Згідно вищеведеного рівняння, молекулярна маса полімеру зменшується зі збільшенням концентрації $Al(C_2H_5)_3$. Аналогічно змінюється молекулярна маса і зі збільшенням концентрації $TiCl_3$.

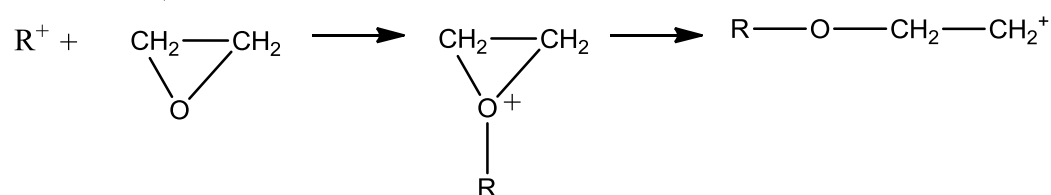
2.1.5. Полімеризація з розкриттям циклу

Гетероциклічні сполуки можуть полімеризуватися під дією іонних ініціаторів з розкриттям циклу. При розриві σ -зв'язків в циклі утворюються лінійні макромолекули. До таких сполук відносяться прості циклічні ефіри, циклічні ацеталі, циклічні естери (лактони), циклічні аміді (лактами) і циклічні аміни.

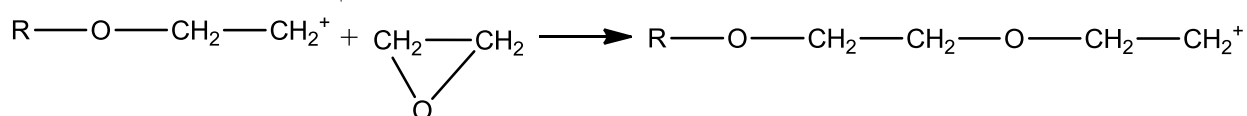
Полімеризація циклічних простих ефірів

Трьох-, чотирьох-, і п'ятичленні циклічні прості ефіри під дією катіонних і аніонних каталізаторів полімеризуються з утворенням лінійних поліефірів. Проте шестичленні циклічні прості ефіри (наприклад, діоксан) не полімеризуються.

1. Ініціювання:

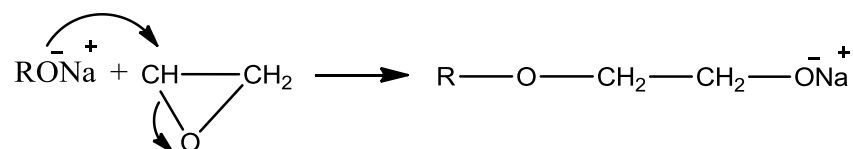


2. Ріст ланцюга:

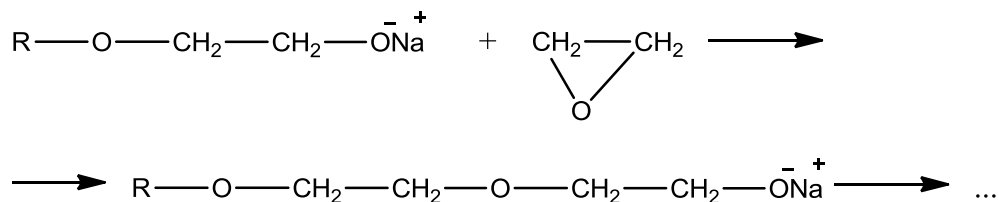


Аніонна полімеризація оксиетилену

1. Ініціювання:



2. Ріст ланцюга:

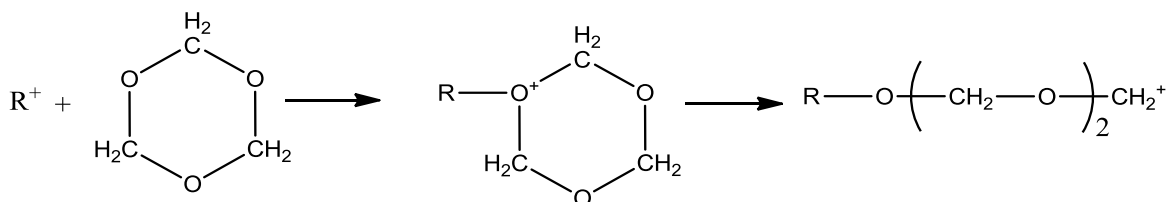


При полімеризації оксиетилену під дією карбонатів лужноземельних металів утворюється високомолекулярний поліетиленоксид. Продукти з молекулярною масою до 600 – в'язкі рідини, а полімери з великими молекулярними масами – склоподібні чи тверді кристалічні речовини, добре розчинні в бензолі і хлороформі.

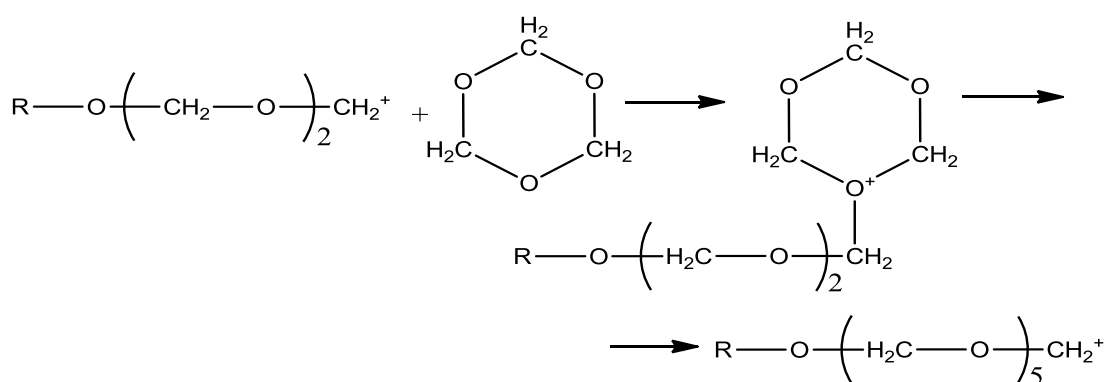
Полімеризація циклічних ацеталей

Циклічні ацеталі (триоксан, 1,3-диоксан) і тетрагідрофуран полімеризуються тільки під дією катіонних ініціаторів. При полімеризації триоксану отримують поліоксиметилен, що має таку ж будову, що й поліформальдегід.

1. Ініціювання:



2. Ріст ланцюга:



Полімер, що утворюється, є не стійким якщо кінцеві поліацетальні гідроксильні групи повністю не блоковані. Поліоксиметилен погано розчинний і тому полімеризація триоксану в масі (розплав) є гетерофазним процесом.

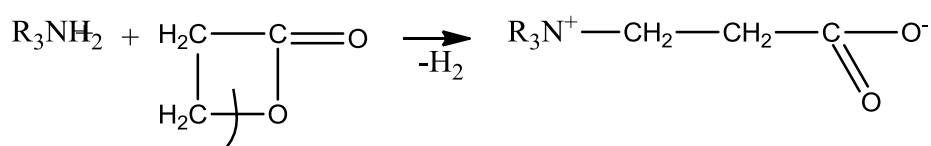
Полімеризація циклічних естерів

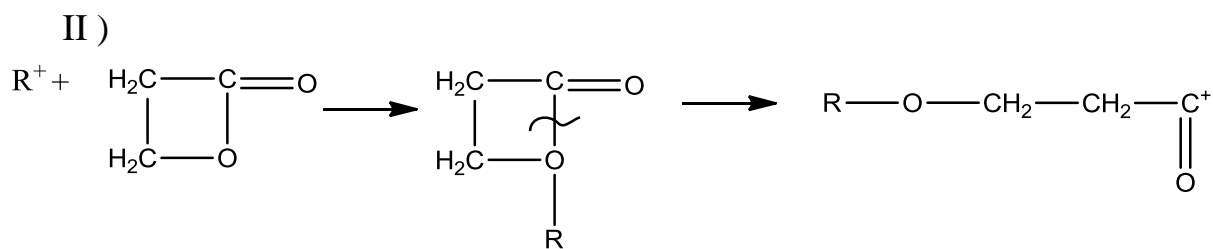
Циклічні ефіри ω -оксикарбонових кислот полімеризуються під дією катіонних і аніонних ініціаторів з утворенням лінійних аліфатичних поліефірів.

Здатність до полімеризації лактонів залежить від числа членів в циклі (β -пропіолактон, δ -валеролактон, ϵ -капролактон).

В залежності від типу ініціатору і природи мономера полімеризація лактонів перебігає з розривом зв'язку алкіл-кисень (I) чи зв'язку ацил-кисень (II).

I)



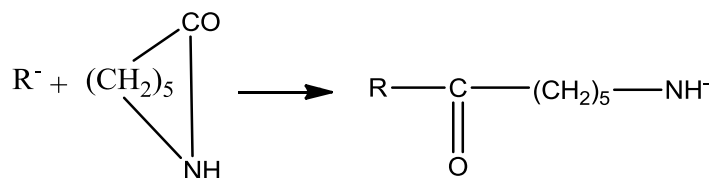


Полімеризація циклічних амідів

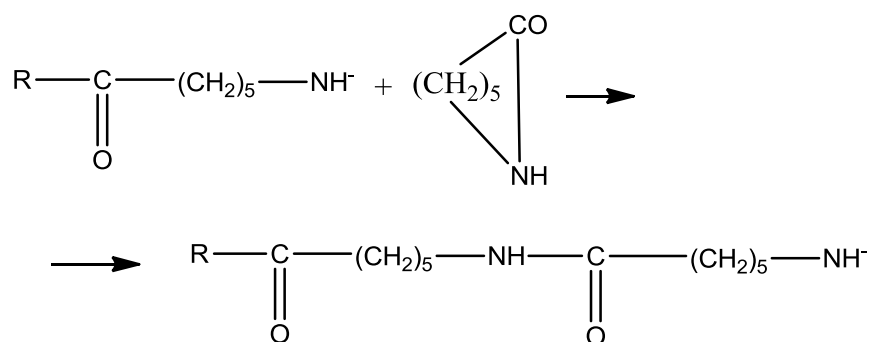
Лактами полімеризуються з розкриттям циклу під дією іонних ініціаторів з утворенням лінійних поліамідів. Здатність лактамів до полімеризації залежить від числа членів в циклі, а також від числа і розташування замісників. П'ятичленний лактам (γ -бутиролактam) полімеризується за аніонним механізмом з утворенням поліаміду, що деполімеризується в присутності ініціаторів при 60 – 80 °С з утворенням мономеру. Шестичленний цикл (δ -валеролактон) здатний полімеризуватися. Семичленний лактам (ϵ -капролактam) полімеризується за катіонним і аніонним механізмом з утворенням високомолекулярних полімерів.

Полімеризація ϵ -капролактаму з аніонними ініціаторами. Реакція перебігає за ланцюговим механізмом.

1. Ініціювання:



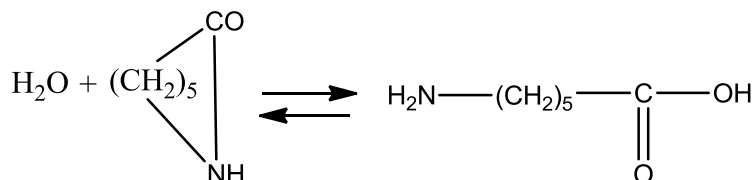
2. Ріст ланцюга:



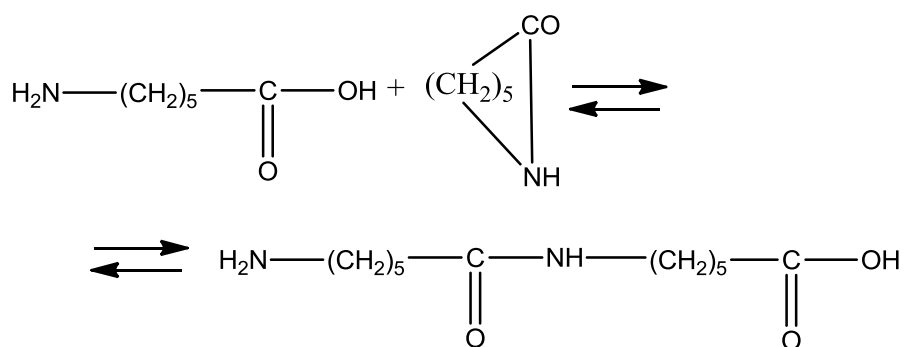
При проведенні аніонної полімеризації ϵ -капролактаму при високій температурі спочатку утворюються полімери з високою молекулярною масою, яка при подальшому нагріванні реакційної суміші зменшується і досягає рівноважного значення. В результаті змінюється молекулярно-масовий розподіл полімеру, що зумовлений реакцією переамідування між зростаючими ланцюгами і «мертвими» ланцюгами поліаміду.

Полімеризація ϵ -капролактаму в присутності води. Полімеризація ϵ -капролактаму в присутності ініціатору (вода, 2-амінокапронова кислота чи бензойна кислота) є типовою ступінчатою реакцією поліамідування, при цьому кінцеві групи макромолекули, що утворюється, є залишками молекул ініціатора.

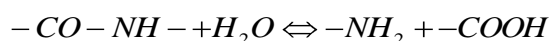
1. Ініціювання:



2. Ріст ланцюга:



В результаті реакцій утворюється полі- ϵ -капролактаму (капрон). Значення молекулярної маси полімеру, що утворюється, збільшується зі збільшенням конверсії і зменшується в результаті гідролізу амідного зв'язку.

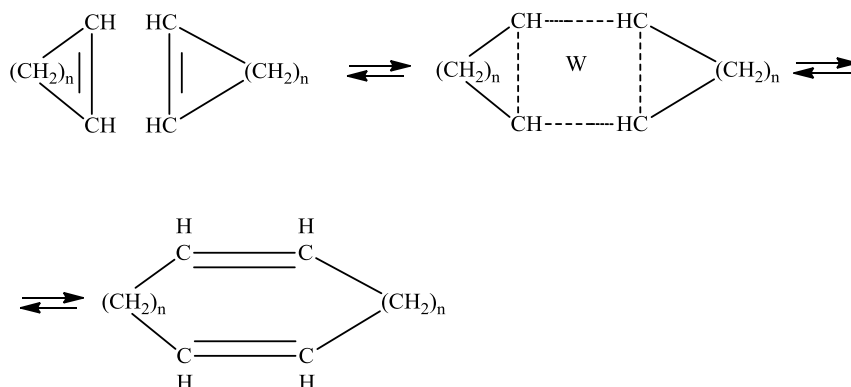


Підвищення температури збільшує швидкість реакції гідролізу і зменшує молекулярну масу полімеру. При цьому швидкість полімеризації збільшується. Величину молекулярної маси полімеру можна регулювати шляхом додавання невеликої кількості сполук, здатних до реакції переамідування з ланцюгами поліамідів.

Характерною особливістю полімеризації циклічних сполук, що відрізняє її від ланцюгової полімеризації і поліконденсації, є те, що перетворення мономерів в лінійні полімери відбувається без утворення нових типів хімічних зв'язків. Наприклад, зв'язок $-\text{CO}-\text{NH}-$, що розривається при розщепленні кільця біля ϵ -капролактаму, замінюється ідентичним зв'язком між мономерними ланками в макромолекулі.

Реакція Метатезиса

Особливої уваги заслуговує наступна реакція полімеризації циклічних сполук, яку ще називають реакцією Метатезису:



де W – вольфрамовий каталізатор.

Під дією вольфрамового каталізатору і двох молекул циклоолефіну утворюється через перехідний стан одна молекула циклоолефіну. Остання може полімеризуватися за рахунок розриву σ -зв'язку з утворенням полімеру, в кожній мономерній ланці якої містяться два подвійних зв'язки.

2.2. Поліконденсація

Поліконденсація є ефективним методом отримання ряду промислових полімерів, зокрема, волокноутворюючих – поліамідів, поліефірних смол, лавсану.

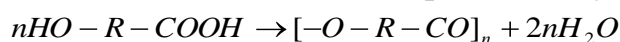
Поліконденсація – це процес утворення полімерів з двох- чи поліфункціональних сполук, що супроводжується виділенням побічної низькомолекулярної речовини (вода, спирт, галогеноводні та ін.).

При поліконденсації утворення полімеру відбувається за рахунок взаємодії функціональних груп. Реакція перебігає за ступінчастим механізмом (тобто послідовними актами) і ріст ланцюга перебігає дуже повільно (на відміну від швидкого росту при цепній полімеризації). При виділенні низькомолекулярних побічних продуктів елементний склад полімеру не відповідає складу вихідних мономерів.

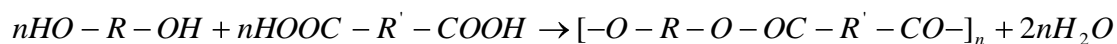
2.2.1. Класифікація поліконденсації

1. В залежності від числа мономерів, що приймають участь в реакції розрізняють:

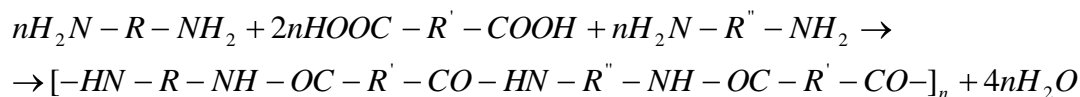
а) Гомополіконденсація – реакція за участю одного мономера:



б) Гетерополіконденсація – це реакція за участі двох мономерів, у яких функціональні групи одного мономера реагують з групами іншого мономера

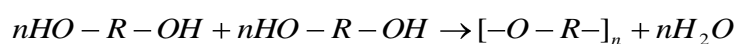


в) Сополіконденсація – реакція, в якій окрім мономерів, необхідних для перебігу реакції, приймає участь ще один мономер:

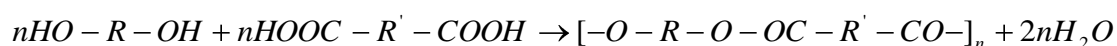


2. В залежності від функціональних груп, що приймають участь в реакції розрізняють:

а) Гомофункціональну – реакцію за участі однакових функціональних груп:



б) Гетерофункціональну – реакцію за участі різних функціональних груп:



3. В залежності від числа функціональних груп у мономерів на виході можуть бути отримані різні продукти: лінійні (якщо в реакції приймають участь 2 групи) і тривимірні (за участі трьох чи поліфункціональних мономерів) полімери.

4. Якщо поліконденсація супроводжується циклізацією, то процес називають поліциклоконденсація.

5. В залежності від оборотності реакції розрізняють рівноважну (зворотна) і нерівноважну (незворотна) поліконденсацію.

При зворотній поліконденсації полімер взаємодіє з низькомолекулярною речовиною.

Зворотність реакцій характеризується значеннями константи рівноваги

$$K = \frac{[X][Z]}{[A][B]}, \quad (2.33)$$

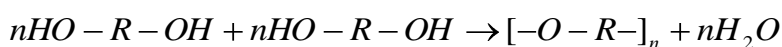
де [A] і [B] – відповідно концентрації функціональних груп, [X] і [Z] – відповідно концентрації зв'язків полімеру, що утворились при поліконденсації і побічного продукту [2].

Для зворотних реакцій значення K знаходиться в межах до 100, а для незворотних значення $K \geq 1000$.

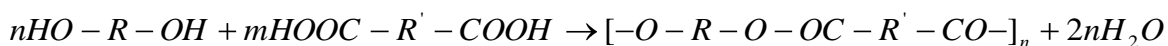
2.2.2. Мономери, що вступають в реакцію поліконденсації

Мономери поділяють на три групи:

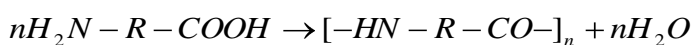
1) Мономери з однаковими функціональними групами, що здатні реагувати між собою:



2) Мономери з однаковими функціональними групами, що не здатні реагувати між собою, але здатні реагувати з функціональними групами іншого мономеру:



3) Мономери з різними функціональними групами, що здатні реагувати між собою:



При поліконденсації слід враховувати вплив різноманітних паралельно перебігаючих реакцій.

2.2.3. Процеси, що супроводжують поліконденсацію

Процеси, що супроводжують основний процес поліконденсації можуть пригнічувати основну реакцію, погіршувати якість полімеру і збільшувати витрати сировини, тобто їх роль негативна. За природою такі процеси поділяють на фізичні і хімічні:

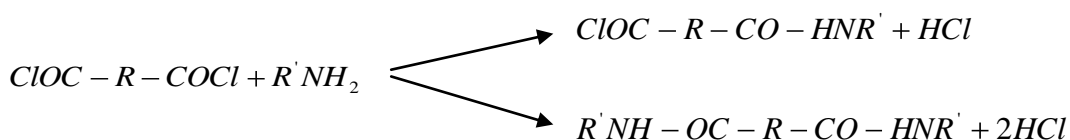
До фізичних процесів, що супроводжують поліконденсацію відносять:

- Виключення функціональних груп з реакції внаслідок самодовільного осадження полімеру;
- Блокування функціональних груп молекулами розчинника;
- Підвищення в'язкості реакційної системи;

До хімічних процесів, що супроводжують поліконденсацію, відносять:

- Небажані реакції функціональних груп з домішками, розчинниками, монофункціональними добавками.

Наприклад:

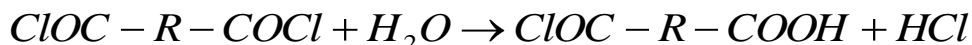


- Хімічні перетворення функціональних груп внаслідок побічних реакцій за участю домішок. Наприклад:

1) Розклад функціональних груп



2) Видозміна функціональних груп

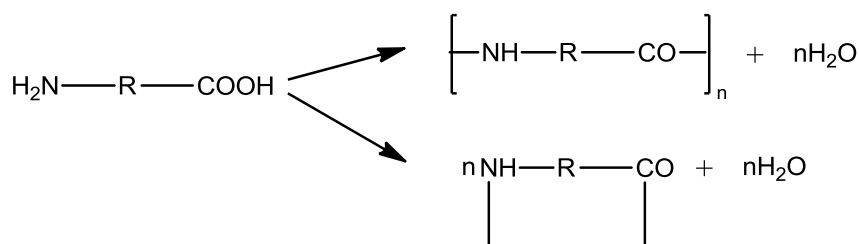


2.2.4. Реакції, що ускладнюють поліконденсацію

Ускладнюючими поліконденсацію є реакції циклізації і деструкції макромолекул.

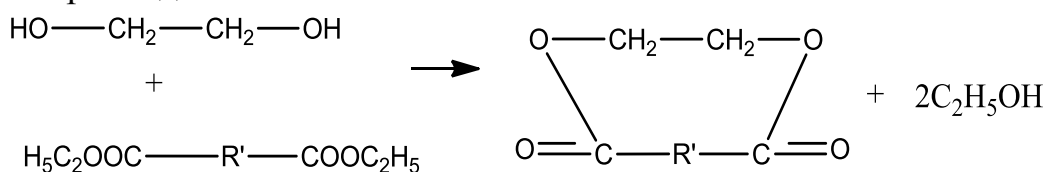
1. *Циклізація.* В залежності від механізму процеси циклізації поділяють на внутрішньо- і міжмолекулярні. Внутрішньомолекулярна циклізація відбувається при взаємодії функціональних груп, що належать одній молекулі полімеру.

Наприклад, побічна реакція циклізації при синтезі поліаміду з амінокислоти:



Міжмолекулярна циклізація відбувається при взаємодії функціональних груп різних молекул.

Наприклад:

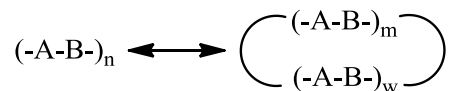


Легко циклізуються сполуки, що утворюють 5 - 7 членні цикли, але можливим є утворення і 20 - 40 членних циклів з проміжних продуктів поліконденсації.

Реакція циклізації, що ускладнює поліконденсацію перебігає у випадку зворотної поліконденсації – при взаємодії полімерів з низькомолекулярними побічними продуктами.

2. *Деструкція макромолекул* є також ускладнюючою реакцією при поліконденсації. Деструкція може перебігати при взаємодії продуктів поліконденсації з низькомолекулярними сполуками (див. Тема 7. Хімічні перетворення полімерів. 7.4.1. Деструкція полімерів).

У випадку поліконденсації необхідно враховувати не тільки можливість перебігу побічних конкуруючих реакцій, а й циклізацію. Так, гетероциклічні полімери в розбавлених розчинах можуть деструктувати з утворенням макроциклічних сполук за рахунок обмінних реакцій між ланками полімерних ланцюгів:



де $n = m + w$.

Співвідношення швидкостей основної і побічної реакції визначає молекулярні характеристики полімеру (структуру макромолекул, молекулярну масу, молекулярно-масовий розподіл), вміст домішок та інше. Це співвідношення залежить від будови мономерів, ступеню їх очистки, умов синтезу.

Внутрішньомолекулярній циклізації можливо запобігти збільшуючи концентрації мономерів і знижуючи температуру реакції. Видаленням низькомолекулярного продукту з зони реакції запобігають деструкції макромолекул.

2.2.5. Кінетика поліконденсації

При поліконденсації зручно виражати швидкість процесу через концентрації реагуючих функціональних груп. У випадку мономерів, що взяті в еквімолярних співвідношеннях $[A] = [B]$ рівняння поліконденсації має вигляд

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k[A][B] = k[A]^2 \quad (2.34)$$

де $[A]$ і $[B]$ – концентрації функціональних груп, k – константа швидкості реакції.

Після підстановки в рівняння (2.34) початкової концентрації функціональних груп $[A]_0$, конверсії (X) і подальшого інтегрування, отримаємо

$$kt[A]_0 = \frac{X}{1-X} \quad (2.35)$$

Рівняння (2.35) виконується для незворотних процесів і для початкових стадій зворотних процесів. Рівняння (2.35) можна перетворити до вигляду:

$$\bar{P} = kt[A]_0 \quad (2.36)$$

де \bar{P} – середньочислова ступінь поліконденсації.

Згідно рівнянню (2.36), для отримання полімерів з високою молекулярною масою необхідно збільшувати початкову концентрацію мономеру і проводити поліконденсацію до досягнення глибоких конверсій. Кінетичні параметри незворотної і зворотної поліконденсації розрізняються:

- Для незворотних процесів характерні високі швидкості і малі значення енергії активації, ці процеси екзотермічні;
- Для зворотних процесів характерні малі значення швидкості і великі значення енергії активації;

Для зворотної поліконденсації виконується рівняння

$$\bar{P} = \sqrt{\frac{K}{[Z]}} \quad (2.37)$$

де K – константа рівноваги, $[Z]$ – концентрація низькомолекулярного продукту.

З рівняння (2.37) виходить, що для отримання високомолекулярного продукту необхідно зменшувати концентрацію низькомолекулярного продукту Z (шляхом застосування вакууму, проведення реакції при високих температурах і в тонкому шарі реагуючих мономерів).

Молекулярна маса продукту поліконденсації залежить від конкуренції основної реакції з паралельно перебігаючими процесами, що призводять до дезактивації реагуючих груп.

2.2.6. Фактори, що впливають на молекулярну масу продуктів поліконденсації

Такими факторами є: глибина перетворення мономерів в полімер, співвідношення вихідних мономерів, концентрація регуляторів молекулярної маси, умови синтезу.

1) Глибина перетворення мономерів в полімер.

Середня ступінь полімеризації полімеру, що утворився при поліконденсації визначається рівнянням:

$$\bar{P} = \frac{X}{1-X} \quad (2.38)$$

де X – конверсія. Згідно наведеному рівнянню, чим глибше відбулась реакція поліконденсації ($X \rightarrow 1$, тобто 100%), тим більше розмір макромолекул та їх молекулярна маса.

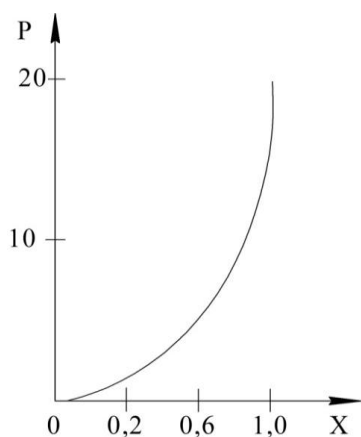


Рис. 17 – Залежність ступеня полімеризації (\bar{P}) при лінійній ступінчатій поліконденсації від глибини перетворення функціональних груп (X).

Залежність ступеня полімеризації від глибини поліконденсації наведена на (рис. 17). Як видно з рисунка, довжина молекул під час перебігу реакції безперервно зростає в часі. Ця закономірність поліконденсації відрізняється від закономірності ланцюгової полімеризації, коли з часом зростає ступінь перетворення мономеру, а молекулярна маса не змінюється. Характерною особливістю полімеру, що утворюється при поліконденсації є його полідисперсність, тобто широкий молекулярно-масовий розподіл. Зі збільшенням конверсії збільшується частка молекул з високою молекулярною масою і знижується частка низькомолекулярних олігомерів. Внаслідок цього збільшення конверсії підвищує полідисперсність полімеру. Зміна характеру кривих молекулярно-масового розподілу полімеру в процесі поліконденсації від глибини перетворення функціональних груп наведено на (рис. 18).

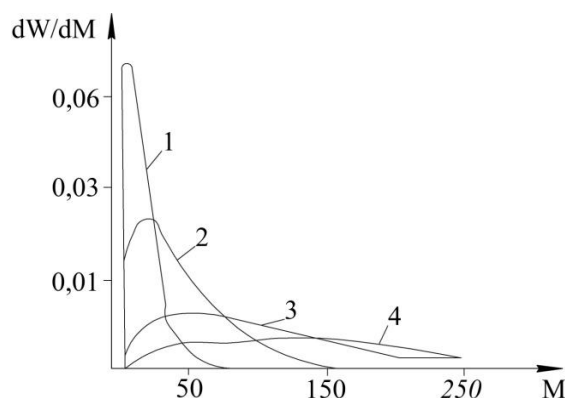


Рис. 18 – Масові ММР полімеру для різних конверсій.
Конверсія, %: 1 – 90; 2 – 95;
3 – 98; 4 – 99.

Як видно, зі збільшенням конверсії криві молекулярно-масового розподілу стають все більш широкими, їх максимум зміщується в сторону більших молекулярних мас. Що свідчить про збільшення полімолекулярності системи, при цьому загальна маса системи (площа під кожною кривою) залишається сталою, змінюється лише характер розподілу за молекулярною масою.

2) Вплив співвідношення вихідних мономерів на молекулярну масу полімеру при поліконденсації. Залежність молекулярної маси кінцевого продукту при поліконденсації двох мономерів з різними функціональними групами показана на (рис. 19), як видно для досягнення високої молекулярної маси необхідно дотримуватись еквімолярного співвідношення мономерів при поліконденсації.

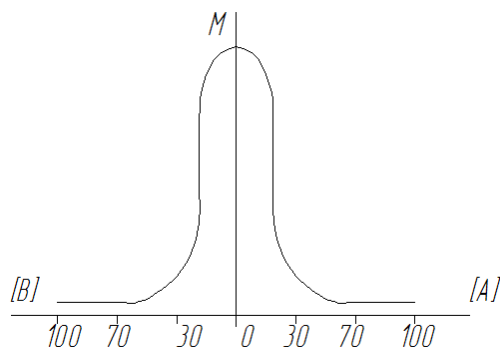


Рис. 19 – Залежність молекулярної маси полімеру, отриманого при поліконденсації, від співвідношення мономерів А і В.

3) Вплив концентрації регуляторів молекулярної маси. Цей вплив визначається рівнянням

$$\bar{P} = \frac{1}{g} \quad (2.39)$$

де g – концентрація монофункціональної сполуки.

Згідно наведеному рівнянню, з ростом концентрації монофункціональної сполуки молекулярна маса полімеру зменшується.

4) Умови синтезу. Підвищення температури прискорює поліконденсацію, полегшує видалення низькомолекулярних речовин і тому реакційна рівновага зміщується в сторону утворення високомолекулярного продукту. Проте після досягнення рівноваги молекулярна маса полімеру, що утворився, буде вище, якщо реакцію проводити за нижчої температури. Це використовують для скорочення тривалості синтезу в гомогенних середовищах – спочатку процес проводять при високій температурі, а після досягнення рівноваги – при низькій.

Підвищення температури мало впливає на значення молекулярної маси полімеру, що утворюється при поліконденсації. Температура тільки полегшує видалення побічних продуктів реакції, що також можна забезпечити продувкою реакційної суміші інертним газом чи застосуванням вакууму. Однак підвищення температури і концентрації мономерів скорочує час досягнення найбільшої молекулярної маси.

На значення молекулярної маси продуктів поліконденсації може здійснювати вплив спосіб проведення процесу – в розчині, розплаві, на межі поділу фаз. Наприклад, при проведенні реакції міжфазної поліконденсації

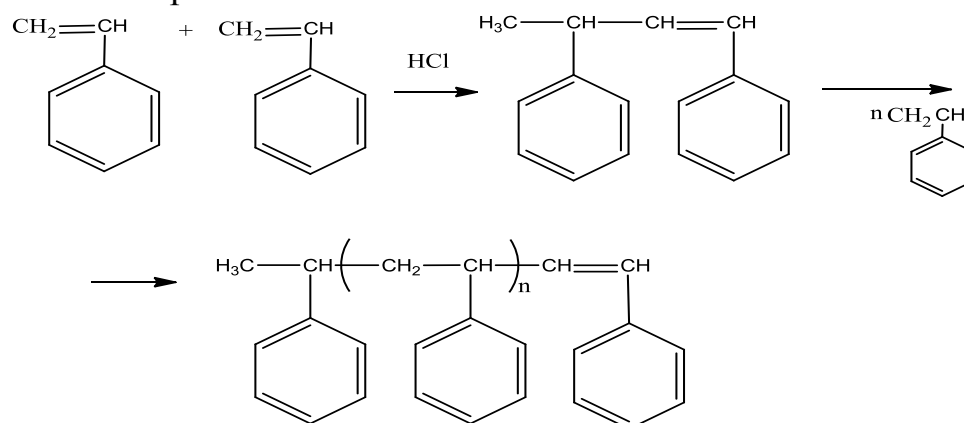
константи швидкості є високими, тому процес можливо проводити при низьких температурах і отримувати полімер з високою молекулярною масою.

2.3. Поліприєднання (ступінчата полімеризація)

Реакції поліприєднання здійснюються за рахунок міграції атомів від однієї макромолекули до іншої чи до проміжного продукту. Реакція перебігає за ступінчастим механізмом, послідовними актами і полімерний ланцюг росте повільно, в порівнянні з швидким ростом ланцюгів при ланцюговій (радикальній чи іонній) полімеризації. В реакції поліприєднання можуть брати участь як вінілові мономери, так і мономери з функціональними групами.

Реакція за участю вінілових мономерів.

Прикладом реакції поліприєднання є полімеризація стиролу в присутності хлорної кислоти:



Утворення полімеру відбувається шляхом міграції атома водню від мономеру до подвійного зв'язку. Реакція перебігає без виділення низькомолекулярних речовин. З наведеної схеми виходить, що проміжні продукти на всіх стадіях реакції містять подвійний зв'язок на кінцевій ланці. Проміжні продукти за структурою і реакційною здатністю аналогічні вихідному мономеру. Крім того, проміжні продукти реакції стабільні і можуть бути виділені з реакційної суміші, тоді як при полімеризації ланцюги, що ростуть, на різних стадіях реакції неможливо відокремити від всієї реакційної маси.

В порівнянні з радикальною полімеризацією поліприєднання реалізується без участі вільних радикалів чи іонів. В порівнянні з радикальною полімеризацією необхідна висока енергія активації.

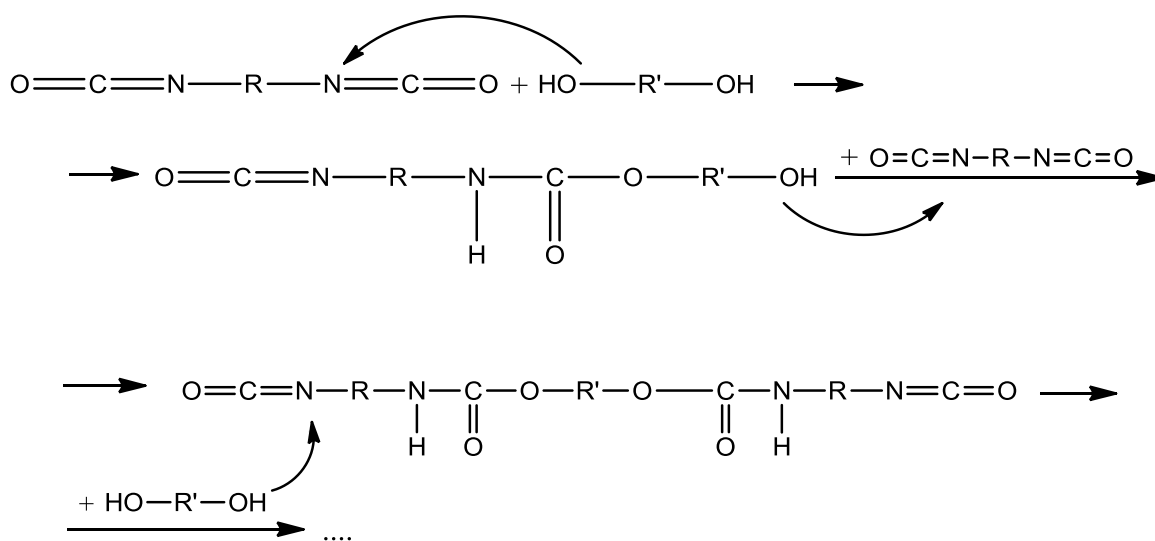
Отримання високомолекулярних сполук шляхом поліприєднання вінілових мономерів є дуже складним, так як атом водню у вінілових

мономерах є малорухливим. Тому поліприєднанням за участі вінілових мономерів отримують олігомери – рідкі продукти з $MM \cong 2000$.

Реакції за участі мономерів з функціональними групами.

У мономерів з функціональними групами (гідроксильними і аміногрупами) атом водню досить рухливий і тому вони активно приймають участь в реакції поліприєднання (наприклад, при взаємодії з ізоціанатами) з утворенням високомолекулярних продуктів. В цьому випадку реакцію поліприєднання слід розглядати як поліконденсаційний процес, що не супроводжується виділенням низькомолекулярних продуктів. Тому склад ланок полімеру і мономеру ідентичний (на відміну від поліконденсації, що супроводжується виділенням низькомолекулярного продукту, коли склад розрізняється).

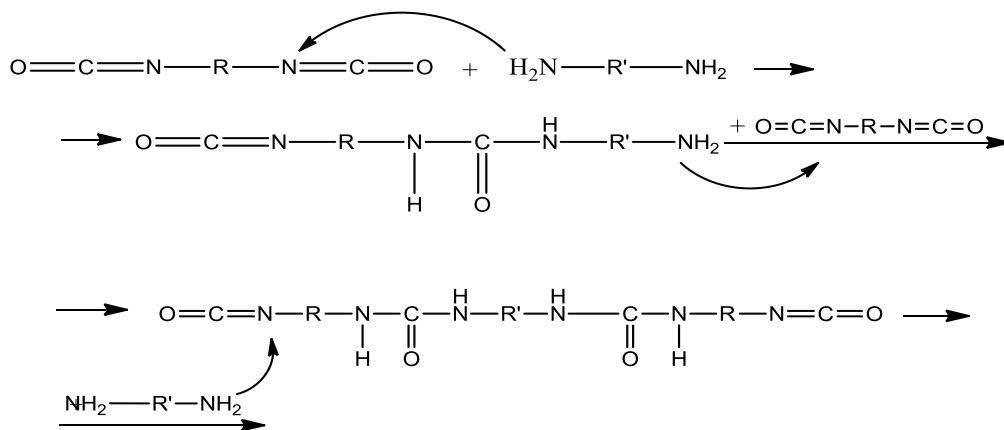
Наприклад: отримання поліуретану (полімер, що містить в основному ланцюгу уретанові групи $-HN-CO-O-$) з диізоціанату і діолів шляхом поліприєднання, коли рухливий атом водню гідроксильної групи діолів мігрує і приєднується до атому азоту ізоціанатної групи:



В наведеній реакції активні функціональні групи, як і при поліконденсації, витрачаються при синтезі полімеру, а в ланцюгу, що утворюється ланки містять нові активні функціональні групи.

Лінійні поліуретани, що кристалізуються, характеризуються високою жорсткістю і невеликим водопоглиненням і використовуються в якості пластмас. Зшиті поліуретани використовують в якості еластомеру, пінопластів, для виготовлення лаків, емалей, волокон, клеїв, герметиків і т.д.

Іншим прикладом є отримання полісечовини (полімери, що містять в основному ланцюгу сечовині групи $-NH-CO-NH-$) при взаємодії диізоціанату з аміном:



Промислове виробництво полісечовини налагоджено в Японії (на основі нанометилендіаміну і сечовини), яка використовується для формування волокна (урелон) для виготовлення риболовних снастей і трикотажу. Полісечовини є перспективними для виготовлення морського кабелю, листових матеріалів, труб, плівок, лаків та ін.

2.4. Способи проведення полімеризації

В залежності від фізичних умов процесів полімеризацію проводять в масі, в розчині, в суспензії, в емульсії, а також в твердій і газоподібній фазах. Всі мономерні можуть бути полімеризовані різними способами, але в промислових умовах найбільш ефективними для того чи іншого мономеру є один чи два способи.

1. Полімеризація в масі (в блоці). В цьому випадку, мономер є рідиною, в якій розчиняється ініціатор і агент передачі ланцюга (для регулювання молекулярної маси полімеру) чи стабілізатор. Отриману реакційну суміш перемішують для реалізації процесів тепло- і масообміну. Ініціювання може здійснюватись шляхом додавання ініціатору, а також УФ- і радіаційним випромінюванням. Реакційна суміш може бути гомогенною, коли полімер є розчинним в мономері, і в кінці процесу отримується концентрований розчин чи розплав полімеру. Якщо полімер, що утворився нерозчинний в мономері, то реакційна система є гетерогенною, коли полімер утворює окрему рідку чи тверду фазу.

Перевагами полімеризації в масі є:

- Висока чистота отриманого полімеру (відсутність забруднень, що вносяться розчинниками при інших способах полімеризації);
- Відсутність стадії обробки (виділення) полімеру з метою видалення розчинника;
- Відсутність стадії сушки полімеру;

- Полімер отримується у вигляді готового виробу і не потребує механічної обробки (листоє органчне скло, більйардні шари, шахматні фігурки).

Недоліками полімеризації в масі є:

- Збільшення в'язкості системи, що затрудняє перемішування і призводить до утворення полімеру з високою молекулярною масою (внаслідок збільшення концентрації полімеру в ході полімеризації);

- Внаслідок високої екзотермічності процесу і гель-ефекту сильно ускладнено відвід тепла. Збільшення в'язкості системи зменшує дифузію ланцюгів, що ростуть. При цьому обрив ланцюга ускладнюється (при зіштовхуванні макрорадикалів), число активних центрів збільшується і різко зростає швидкість процесу.

Це явище називається *гель-ефектом*. Зазвичай складності, що пов'язані з поганим тепло- і масообміном можна подолати за рахунок використання підвищених температур і неізотермічних режимів полімеризації. Перераховані недоліки не дають широкого практичного застосування розглянутому методу, однак цей спосіб синтезу використовується при полімеризації етилену, стиролу, метилметакрилату. В цих випадках ефективність відводу тепла забезпечується обривом процесу на ранніх стадіях чи проведенням полімеризації в декілька стадій.

2. Полімеризація в розчині. Для проведення полімеризації в розчині мономер і агент передачі ланцюга (якщо в цьому є потреба) розчиняють в інертному розчиннику. Радикальні ініціатори розчиняють в розчиннику, а іонні ініціатори розчиняють чи суспендують.

Полімеризацію в розчині проводять двома способами. За першим способом для полімеризації застосовують розчинник, у якому розчиняються і мономер, і полімер. Полімер з даного розчину виділяється осадженням або випаром розчинника.

За другим способом полімеризацію в розчині проводять у рідині, у якій розчиняється мономер, але не розчиняється полімер. Полімер утворюючись випадає у твердому виді і може бути відділений фільтруванням. При полімеризації в розчині легше регулювати температуру реакції, однак при цьому знижується молекулярна маса полімеру.

Перевагами полімеризації в розчині є – інертний розчинник, що забезпечує легкий контроль тепловідводу і в'язкості реакційної суміші.

Недоліками полімеризації в розчині є:

- розчинник може брати участь в реакціях передачі ланцюга і ускладнювати отримання високомолекулярних продуктів;

- полімер може бути забруднений залишками розчинника і домішками, що містяться в ньому;

- проблемність відділення розчинника від полімеру (шляхом осадження полімеру чи випарювання розчинника). Якщо ж полімер, отриманий у вигляді розчину, можна використовувати як готовий продукт, то цей спосіб володіє основною перевагою над іншими (отримання лаків, клею, адгезивів і ізолюючих покриттів). В промисловості полімеризація в розчині застосовується для отримання ПАН, ПА, ПВА, ПБ (катионна полімеризація) і блоксополімерів.

3. Суспензійна полімеризація. Цей спосіб використовується в промисловості для полімеризації водонерозчинних мономерів. Мономер диспергують у воді у вигляді дрібних крапель, які стабілізують захисними колоїдами, добавками ПАР і перемішуванням. Розмір крапель мономера, що утворилися, залежить від швидкості перемішування, співвідношення мономера і води, від типу і концентрації стабілізатору.

Використовують розчинні у воді ініціатори. Кожна крапля розглядається як мікрореактор, в якому перебігає полімеризація. Кінетика полімеризації всередині крапель мономера не відрізняється від кінетики полімеризації в масі.

Перевагами суспензійної полімеризації є:

- дисперсійне середовище – вода, що забезпечує ефективний теплообмін;

- полімер має не широкий молекулярномасовий розподіл, тому, що в малих краплях не складно контролювати довжину ланцюга;

- полімер отримується у вигляді гранул і сферичних часток;

- отриманий полімер легко відділяється від води фільтруванням, а промивкою водою видаляються залишки ПАР;

- отриманий полімер у вигляді гранул і крихти легко переробляти литтям під тиском чи розчиненням для отримання адгезивів.

Недоліком суспензійної полімеризації є необхідність видалення залишків стабілізаторів, що сильно забруднюють стічні води.

В промисловості цим способом отримують гранули з ПС (на його основі отримують пінополістирол), сополімери стиролу з дивінілбензолом (для отримання іонообмінних смол) і ПВА.

4. Емульсійна полімеризація. Для проведення полімеризації диспергують мономер у водній фазі у вигляді емульсії в присутності емульгаторів і ПАР, захисних колоїдів і буферних розчинів. В якості ПАР використовують аніонні, катионні і неіонні сполуки. Емульгатори

використовують для зниження поверхневого натягу на межі поділу мономер – вода і полегшення емульгування мономера у воді.

Емульсія, що утворилась, містить в собі різні частки (рис. 20): молекулярний розчин емульгатора у воді (1) – неперервна фаза, в якій дисперговані мономерні краплі (5), латексні частки з мономером і полімерними ланцюгами (6) і пусті міцели (2), міцели з розчиненим мономером (3) і міцели зі зростаючим ланцюгом (4). Якщо мономер частково розчинний у воді, то водний розчин емульгатора містить і молекулярно-розчинний мономер.

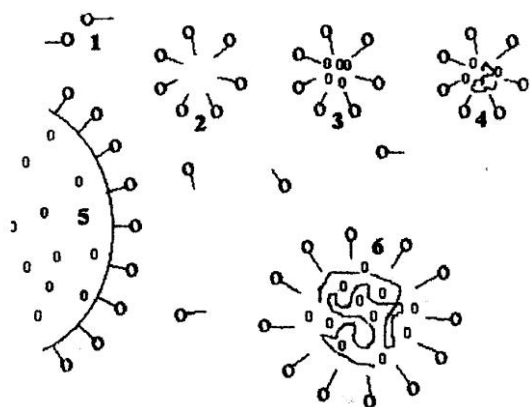


Рис. 20 – Схематичне зображення різноманітних часток при емульсійній полімеризації:

1 – розчин емульгатора у воді, 2 – пуста міцела, 3 – міцела з мономером, 4 – міцела зі зростаючим ланцюгом, 5 – крапля мономера, 6 – латексна частинка з мономером і полімерними ланцюгами.

В емульсійній полімеризації використовують водорозчинні ініціатори (персульфати, гіпероксиди, редокс-системи). Мономер у воді нерозчинний і молекули ініціатору не потрапляють в краплі мономера.

На відміну від суспензійної полімеризації в емульсійній окрім крапель мономера містяться міцели, в яких розчинено мономер. Якщо концентрації ПАР нижче критичної концентрації міцелоутворення, то система аналогічна суспензійній. Отримання емульсійної системи можливе тільки при концентрації ПАР вище критичної концентрації міцелоутворення.

Полімеризація починається на поверхні міцел, де міститься ініціатор, і поступово переходить всередину міцел. В ході реакції мономер всередині міцел витрачається і додатково вводиться в міцели з крапель мономера. Полімерний ланцюг росте до тих пір, доки в міцелу не потрапить інший радикал і не обірве ланцюг. По мірі утворення полімеру макромолекули оточуються шаром емульгатора.

На певній стадії реакції весь емульгатор переходить з міцел в шар, адсорбований на поверхні полімерних часток. Мономер продовжує надходити з мономерних крапель в полімерні частки, що вже набухли. По закінченні полімеризації утворюються дрібні частки полімеру, стабілізовані шаром емульгатора і рівномірно розподілені у водній фазі. Цю дисперсію називають латексом.

Латекс застосовують як готовий продукт (в якості адгезивів, фарб) чи з латексу виділяють полімер шляхом руйнування емульсії добавками електролітів, чи висушуванням або виморожуванням.

Механізм емульсійної полімеризації складний і залежить від розчинності мономеру у воді, ініціатору в воді і в мономері, від співвідношення мономеру і води, емульгатору і води, типу емульгатору та ін.

Емульсійна полімеризація широко застосовується в промисловості для отримання ПВХ, ПБ, ВА, поліакрилатів та інших полімерів.

Перевагами емульсійної полімеризації є:

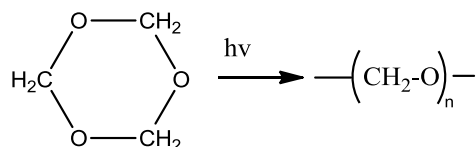
- легкість регулювання тепловідводу ;
- висока швидкість процесу і утворення полімеру з високою молекулярною масою;
- продукт емульсійної полімеризації – латекс, використовується як готовий продукт, що виключає стадію виділення полімеру з реакційної маси;
- можливим є отримання високомолекулярних латексів, що мають малу в'язкість, це полегшує їх переміщення і транспортування.

Недоліками емульсійної полімеризації є:

- неможливість запобігти забрудненню полімеру залишками емульгатору та іншими інгредієнтами системи;
- важкість видалення емульгаторів зі стічних вод;
- в тих випадках, коли цільовим продуктом не є латекс – необхідна додаткова операція виділення полімеру.

5. Твердофазна полімеризація. Твердофазну полімеризацію проводять при температурах нижче температури плавлення полімеру. Полімеризацію при таких низьких температурах ініціюють фото- і радіаційним опроміненням. При низьких температурах молекулярна рухливість в твердій фазі повністю обмежена, що призводить до низьких швидкостей реакції.

Прикладом твердофазної полімеризації є синтез поліформальдегіду при радіаційному опроміненні триоксану:



Перевагами твердофазної полімеризації є можливість отримання полімерів з більш високою молекулярною масою і більш регулярною структурою, ніж при полімеризації у воді і в розплаві.

Недоліком твердофазної полімеризації є:

- необхідність захисту персоналу від випромінювання;
- мала швидкість полімеризації.

6. Газофазна полімеризація. Реакцію здійснюють в газоподібному стані мономеру. Процес ініціюють γ -випромінюванням, пароподібним ініціатором (в газофазному стані) чи на поверхні твердого каталізатору.

Газофазну полімеризацію можна проводити двома шляхами:

а) впорскувати каталізатор (зазвичай типу Циглера-Натта) в газоподібний мономер;

б) впорскувати газоподібний мономер в псевдозріжений шар каталізатору.

При газофазній полімеризації ріст ланцюга може здійснюватись як в газовій фазі з подальшою агрегацією утворених макромолекул, так і на поверхні чи в об'ємі часток полімеру, що утворюється, здатного розчиняти чи сорбувати молекули мономеру. В обох випадках ріст ланцюгу перебігає у високов'язких середовищах, а мономер надходить із газової фази. Тому характерною особливістю газофазної полімеризації є залежність її швидкості від швидкості дифузії мономеру з газової фази, що залежить від парціального тиску мономеру, температури та інших факторів.

При газофазній полімеризації за радикальним механізмом низька швидкість обриву ланцюгів і висока вірогідність утворення розгалужених і зшитих полімерів внаслідок передачі ланцюга на полімер.

Недоліком газофазної полімеризації є мала розповсюдженість в промисловості внаслідок недостатнього вивчення і освоєння процесу, а також обмеженого числа доступних мономерів.

Промислове значення має лише газофазна полімеризація етилену під тиском. При цьому газоподібний мономер пропускають через колону з нанесеним каталізатором Циглера-Натта. Процес відбувається при високій температурі і тиску 4 - 5 атм. Полімер, що утворився, збирають у вигляді летючого порошку.

2.5. Способи проведення поліконденсації

Основними способами проведення процесів поліконденсації є наступні: в розплаві, в розчині, на границі поділу фаз (міжфазна) і в твердій фазі.

1. Поліконденсація в розплаві. Цей спосіб в даний час широко використовується в промисловості для синтезу аліфатичних поліамідів і поліефірів (наприклад: поліаміда-6,6 і ПЕТФ). При цьому поліконденсацію проводять за відсутності розчинника і розбавника, полімер, що утворився, знаходиться в розплавленому стані.

Для проведення процесу суміш мономерів чи олігомерів довгий час нагрівають при температурі, що на 10 – 20 °С перевищує температуру

плавлення (пом'якшення) полімеру, що утворюється, тобто при 200 – 300 °С. Для запобігання окислення полімеру та його термоокислювальної деструкції процес спочатку проводять в потоці інертного газу, а потім, для видалення побічних продуктів, у вакуумі.

Перевагами поліконденсації в розплаві є:

- можливість застосування мономерів з заниженою реакційною здатністю;
- простота технологічної схеми, високий вихід і чистота полімеру;
- можливість використання отриманого розплаву полімеру для формування волокон і плівок;

Недоліками поліконденсації в розплаві є:

- необхідність використання термічнотривких мономерів;
- значний час процесу;
- необхідність проведення процесу при високих температурах.

Поліконденсація в розплаві перебігає повільно і використовується для мономерів з низькою реакційною здатністю. Для прискорення реакції підвищують температуру в допустимих межах, що визначаються термічною стабільністю мономерів, олігомерів і полімерів; застосовують каталізатори (солі, окиси, гідрати окисів *Fe, Pb, Al*, а також карбонових кислот).

Для отримання полімерів з високою молекулярною масою необхідно дотримуватись стехіометричного співвідношення мономерів. Це співвідношення може порушуватись наступними **чинниками**: розклад функціональних груп одного з мономерів при високих температурах (декарбоксілування чи окислення); відвід частини більш летючого мономера потоком інертного газу чи його випарювання (возгонка) у вакуумі.

Для запобігання цього на початку процесу підтримують мінімально необхідну температуру і підвищують її після перетворення основної маси мономерів в олігомери.

В'язкість розплавів більшості полімерів досить висока і тому на завершальних стадіях процесу рухливість макромолекули затрудняється і швидкість зменшується.

2. Поліконденсація в розчині. Поліконденсація в розчині є перспективним лабораторним і промисловим способом синтезу полімерів. Так, в промисловості незворотну поліконденсацію застосовують у виробництві полікарбонатів, поліакрилатів і деяких поліамідів. Зворотна поліконденсація в розчині рідко застосовується, проте широко використовується в лабораторній практиці.

Суть способу проведення поліконденсації в розчині полягає в тому, що при цьому способі мономері знаходяться в рідкій фазі в розчиненому стані. Полімер, що утворюється, може бути розчинним в реакційному середовищі, частково розчинним в ньому або нерозчинним. Для отримання полімерів з високою молекулярною масою найкращою умовою є повна розчинність мономеру і полімеру в реакційному середовищі, проте в цьому випадку важко обрати розчинник. Тому використовують суміші двох чи більшої кількості розчинників. При цьому отримують синергетичні суміші розчинників, коли розчинність речовини в суміші вище, ніж в окремо взятому розчиннику.

Перевагами процесу поліконденсації в розчині в порівнянні з іншими способами поліконденсації є:

- можливість проведення процесу в м'яких умовах і при більш низьких температурах, ніж в розплаві, що виключає деструкцію полімеру і мономеру;
- розчинник часто є каталізатором реакції;
- полегшене видалення з реакційного розчину низькомолекулярного продукту;
- полегшена тепловіддача, що важливо для екзотермічних реакцій;
- отримані полімери можна використовувати безпосередньо у вигляді розчинів для виготовлення плівок і волокон.

3. Міжфазна поліконденсація. Реакція перебігає на поверхні поділу двох рідких фаз, що не змішуються. Такий спосіб поліконденсації застосовується в промисловості для отримання поліамідів і поліефірів.

При проведенні міжфазної поліконденсації вихідні мономері розчиняють в двох рідинах, що не змішуються. Однією з них є вода, іншою – розчинник, що не змішується з водою, інертний до мономерів. При синтезі поліамідів і поліефірів застосовують водний розчин діаміну чи двоатомного фенолу (до якого для зв'язування хлористого водню, що виділяється при реакції, додають луг) і розчин хлорангідриду дикарбонової кислоти у вуглеводні. На границі поділу водної та вуглеводневої фаз утворюється полімер. Для прискорення реакції застосовують перемішування. Отриманий полімер відфільтровують, промивають та висушують.

Перевагами міжфазної полімеризації є:

- більш високі швидкості поліконденсації при низьких температурах і атмосферному тиску;
- можливість отримання високоплавких полімерів.

Недоліками міжфазної поліконденсації є:

- необхідність застосування мономерів з високою реакційною здатністю;
- більші об'єми розчинів вихідних реагентів, оскільки застосовуються досить розведені розчини.

4. Поліконденсація в твердій фазі. В промисловості процеси поліконденсації, що перебігають виключно в твердій фазі, не застосовуються. Зазвичай застосовують процеси, в яких перша стадія перебігає в розчині чи розплаві, а остання стадія – в твердій фазі. Прикладом такого процесу є трьохмірна поліконденсація, що широко застосовується в даний час в промисловості для отримання ряду полімерів (наприклад, фенолальдегідних та епоксидних смол) [2].

Контрольні запитання та завдання

1. Механізм радикальної полімеризації. Приклади реакцій.
2. Вплив концентрації мономеру, ініціатора і температури на швидкість реакції і молекулярну масу полімеру.
3. Охарактеризуйте основні стадії процесу радикальної полімеризації на конкретному прикладі.
4. Основні способи ініціювання радикальної полімеризації.
5. Які фактори впливають на склад сополімеру при радикальній сополімеризації?
6. Який вплив констант сополімеризації на залежність складу сополімеру від складу мономерної суміші?
7. Оцінка реакційної здатності мономерів при сополімеризації з допомогою схеми «Q – e».
8. Мономери, каталізатори та механізм аніонної полімеризації.
9. Мономери, каталізатори та механізм катіонної полімеризації.
10. Які переваги координаційно-іонної полімеризації порівняно з іншими методами?
11. Механізм полімеризації на каталізаторах Циглера-Натта. Приклади реакцій.
12. Які особливості структури і властивостей полімерів, одержаних координаційно-іонною полімеризацією?
13. Іонна полімеризація гетероциклічних сполук. Приклади реакцій.
14. Способи проведення полімеризації, їх переваги та недоліки.
15. Способи проведення поліконденсації, їх переваги та недоліки.

ТЕМА 3. АГРЕГАТНІ І ФАЗОВІ СТАНИ ПОЛІМЕРІВ

У фізиці прийнята класифікація станів речовини за характером структури (**фазові стани**) й здатністю зберігати об'єм і форму (**агрегатні стани**).

Для розуміння багатьох технологічних і фізико-хімічних процесів, що відбуваються в полімерних матеріалах, для правильного вибору умов переробки й експлуатації полімерних матеріалів необхідно знати, в якому фазовому і агрегатному стані вони перебувають.

3.1. Характеристика агрегатних станів

Кожна низькомолекулярна речовина може перебувати у трьох агрегатних станах: газоподібному, рідкому, твердому.

Ці стани відрізняються між собою:

- а) характером руху молекул або атомів;
- б) щільністю упаковки;
- в) відгуком на механічну дію.

В основу поділу тіл на агрегатні стани покладено співвідношення енергії теплового руху (U_1), і енергії міжмолекулярної взаємодії (U_2)

1) якщо $U_1 \gg U_2$ тіло знаходиться в газоподібному стані. Часточки тіла мають 3 ступені свободи й володіють:

- коливальним;
- поступальним;
- обертальним, видом руху.

У звичайних умовах віддалі між молекулами в газі достатньо великі і щільність упаковки молекул є малою. При дії механічного навантаження (наприклад, за ізотермічного стиску) газ може деформуватись на сотні відсотків і проявляти пружність. Пружність має кінетичний характер, тобто деформація є наслідком зміни ентропії системи.

2) якщо $U_1 \approx U_2$, то тіло – рідина, частинки тіла володіють коливальним і частково поступальним видами руху.

Часточки тіла рухаються (коливаються) навколо центрів рівноваги, що зміщуються в часі.

Якщо під дією земного тяжіння тіло не зберігає своєї форми (розтікається), то воно перебуває в рідкому агрегатному стані. Рідкий агрегатний стан займає проміжне становище між газоподібним і твердим станами. Рідини за характером руху молекул наближаються до газів, а за щільністю упаковки – до твердих тіл. Маючи значну рухливість, молекули рідини легко переміщаються, їх центри рівноваги неперервно змінюють

положення. Тому рідина легко змінює свою форму, тобто тече під впливом невеликих напружень.

Переважаючою деформацією для рідин є необоротна деформація течії, яку називають в'язкою деформацією.

3) якщо $U_1 \ll U_2$, то тіло знаходиться у твердому агрегатному стані частинки тіла володіють лише коливальним видом руху й коливаються навколо стійких центрів рівноваги [9].

Для твердого стану характерні невеликі віддалі між молекулами, щільність упаковки є високою. Малою рухливістю молекул або атомів пояснюється опір твердого тіла зміні форми – його твердість.

Тверді тіла деформуються переважно пружно і величина пружної деформації становить до декількох відсотків. Пружність твердих тіл є наслідком деформації валентних зв'язків і валентних кутів.

Полімери на відміну від низькомолекулярних речовин можуть перебувати лише в двох агрегатних станах в твердому і рідкому, тому що вони розкладаються не досягаючи температури кипіння.

3.2. Характеристика фазових станів

Фаза з погляду термодинаміки, це частина системи, яка відділена від іншого об'єму фізичною поверхнею розділу й характеризується своїми термодинамічними властивостями (теплоємністю, щільністю), наприклад: лід у воді. Фаза характеризується об'ємом, тиском, температурою.

Однак це визначення фази неприйнятно для полімерів, для них характерне структурне визначення фази.

З точки зору структури фази відрізняються одна від одної ступенем впорядкованості молекул. В залежності від цього розрізняють три фазових стани: кристалічний, аморфний (рідкий), газоподібний.

Хоча для полімерів характерні лише два фазові стани: кристалічний і аморфний.

Кристалічний фазовий стан характеризується наявністю дальнього порядку в розміщенні атомів або молекул. Дальнім порядком називається порядок, який зберігається на відстанях, що перевищують розміри молекул у сотні і тисячі разів, до того ж порядок може існувати в одному, двох або трьох вимірах. Дальній порядок в одному вимірі має ідеальна лінійна макромолекула, в якій закономірно повторюються одна і та сама ланка. Дальній порядок у трьох вимірах мають кристали.

Аморфний фазовий стан характеризується відсутністю кристалічної ґратки. В цьому стані щільність упаковки молекул або атомів приблизно така, як і в кристалічному. Оскільки молекули або атоми упаковані щільно,

то довільне взаємне їх розміщення є неможливе. Тому в аморфному стані спостерігається ближній порядок, тобто такий, який зберігається на відстанях, співрозмірних з розмірами молекул. Поблизу даної молекули її сусіди можуть бути розташовані в певному порядку, а на невеликій відстані від неї цей порядок уже відсутній.

В аморфному фазовому стані перебувають речовини при температурах вище їх температури плавлення і всі тверді аморфні речовини (наприклад, звичайне силікатне скло, каніфоль та ін.). Оскільки силікатне скло не має кристалічної решітки, прийнято всі тверді аморфні тіла називати склоподібними або склом. Як склоподібні, так і кристалічні тіла перебувають в твердому агрегатному стані і сильно не відрізняються за рухомістю молекул.

Твердому агрегатному стану можуть відповідати два фазові стани: кристалічний і аморфний (склоподібний).

Аморфному фазовому стану можуть відповідати два агрегатні стани: твердий (склоподібний) і рідкий (вище температури плавлення).

3.3. Фазові переходи

Фазовими переходами називають переходи з одного фазового стану в інший. Вони пов'язані зі зміною взаємного розміщення молекул і термодинамічних властивостей речовини. Фазовим переходом є перехід полімеру з кристалічного стану в аморфний, і навпаки.

Розрізняють фазові переходи першого й другого роду.

Фазовим переходом першого роду називають перехід, який характеризується стрибкоподібною зміною усіх термодинамічних властивостей речовин і наявністю теплового ефекту (рис. 21, а). До таких переходів відносяться плавлення, кристалізація, конденсація.

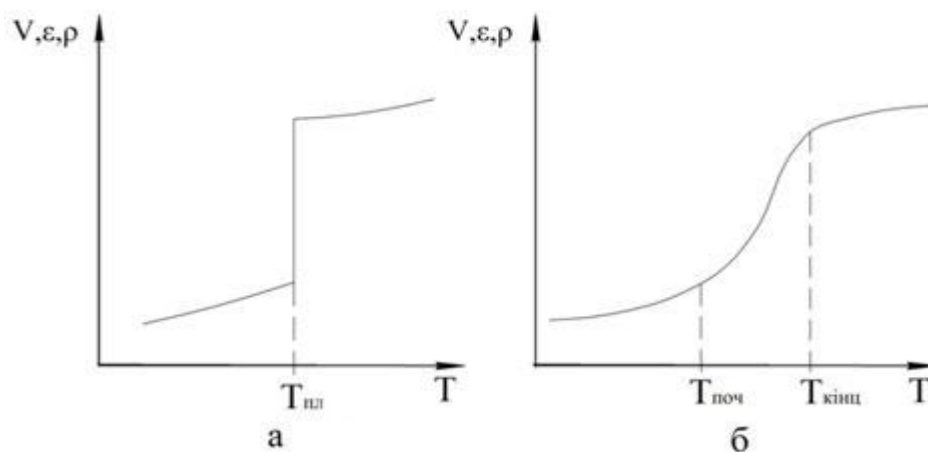


Рис. 21 – Фазові переходи в полімерах: а – першого роду; б – другого роду.

Наприклад, в точці плавлення стрибкоподібно змінюється питомий об'єм, теплоємність, ентропія, внутрішня енергія, ізобарний потенціал. При цьому під час плавлення тепло поглинається, а під час кристалізації тепло виділяється.

Фазовим переходом другого роду називається перехід, що супроводжується не стрибкоподібною, а безперервною зміною усіх термодинамічних властивостей речовини, а тепло при цьому не виділяється і не поглинається (див. рис. 21, б).

Оскільки зміна властивостей речовини залежно від температури у цьому разі зображується плавними кривими, то криві перших похідних термодинамічних функцій за температурою не мають розриву. Розрив спостерігається на кривих других похідних вільної енергії за температурою й тиском. Звідси і походить назва – перехід другого роду [1].

Розглянемо кристалізацію як приклад фазового переходу першого роду.

3.3.1. Кристалізація і склування полімерів

Оскільки тверді тіла можуть бути в кристалічному або аморфному (склоподібному) стані, існують два принципово можливі шляхи переходу із рівноважного рідкого стану в твердий: кристалізація і склування.

Кристалізація – це процес переходу зі стану ближнього порядку в стан дальнього порядку, тобто процес утворення нової фази. Кристалізація є фазовим переходом першого роду.

Склування – це процес переходу легкорухливої рідини в твердий стан без зміни фази, тобто зі збереженням ближнього порядку; відповідно склування не є фазовим переходом. Полімери при охолодженні можуть кристалізуватись і склуватись. При цьому слід розрізнити два поняття: кристалічний полімер, який перебуває за даних умов у кристалічному стані, і полімер, що кристалізується, тобто здатний до кристалізації.

При охолодженні розплавлених полімерів, що не кристалізуються за певної температури, характерної для даного полімеру, він переходить у твердий склоподібний стан, який є єдино можливим для нього твердим станом. Зазвичай це відбувається в деякій області температур, в інтервалі 10 – 20 °С, в якій поступово втрачаються властивості, характерні для рідкого стану, і з'являються властивості твердого тіла. Середня температура цієї області називається температурою склування (T_g).

Процес кристалізації полімерів часто відбувається дуже повільно, оскільки потрібен час для перебудови макромолекул. Якщо полімер, що кристалізується, охолоджувати дуже швидко, то він не встигає закристалізуватись і переохолоджується. При певних температурах – значно

нижчих за температуру кристалізації – такий полімер також зазнає склування, тобто переходить в склоподібний стан. Отже, його $T_c < T_{кр}$.

Особливостями кристалізації є:

1. Багатостадійність процесу. Спочатку макромолекули агрегуються, утворюючи найпростіші структури (стрічки, ламелі), потім вони кристалізуються з утворенням кристалічної ґратки. Особливістю є агрегація простіших структурних утворень в складніші.

2. Полімери не можна закристалізувати на 100%. У закристалізованому полімері завжди є впорядковані і неупорядковані області, які не можна розділити. Такі неупорядковані області, наприклад, повороти ланцюгів у ламелях, є невід'ємною частиною кристалічної фази. Крім того, у кристалічних полімерах є дійсно аморфні області, утворені неупорядкованими макромолекулами.

3. Структура і ступінь впорядкованості полімеру залежать від умов проведення кристалізації. Ця особливість призводить до виникнення в полімерах різних надмолекулярних структур, які окрім широкого інтервалу плавлення, зумовлюють ступінчастий характер процесу плавлення (плавлення може відбуватися не повністю, а частково). При цьому окремі форми надмолекулярних структур можуть зберігатися.

4. Значна різниця між швидкістю кристалізації і швидкістю плавлення. Швидкість утворення і руйнування кристалічної структури істотно відрізняються.

Для одержання виробів із необхідними властивостями потрібно уміти регулювати процеси виникнення і росту різних типів форм надмолекулярних структур. Найбільш розповсюдженими методами впливу на структуру полімеру є підбір оптимальної швидкості охолодження і введення в розплав каталізаторів зародження кристалів.

Необхідно розрізнити поняття «кристалічний» і «здатний до кристалізації», тому що, з одного боку, багато полімерів за жодних умов не здатні кристалізуватися, з іншого – полімери здатні до кристалізації, під час різкого охолодження будуть тільки склуватися [1].

3.3.2. Здатність полімерів до кристалізації

Здатність полімерів до кристалізації залежить від їх хімічної будови і визначається багатьма чинниками:

1. Структурою макромолекул – кристалічність спостерігається в тих полімерах, які мають лінійну або слабозгалуджену чи рідкосітчасту будову.

2. Простота хімічної будови – кристалізації сприяє відсутність бічних груп (або наявність тільки одного замісника в кожній ланці), невеликий розмір замісника, однакові замісники вздовж ланцюга полімеру.

3. Відсутність геометричної ізомерії – в одній макромолекулі не повинно бути чергування цис- і транс- ізомерів.

4. Регулярність ланцюга полімеру – кристал повинен мати дальній порядок у трьох вимірах, один з яких в полімері збігається з віссю макромолекули. Отже, в цьому напрямі має існувати дальній порядок, тобто сам ланцюг повинен бути побудований достатньо регулярно. Справді, полімери, які мають регулярно побудовані ланцюги, за певних умов кристалізуються. Іноді навіть помітна нерегулярність в ланцюгах може не перешкоджати процесу кристалізації, але атактичні полімери не кристалізуються за жодних умов.

5. Щільність упаковки молекул – одним із найважливіших принципів кристалохімії є принцип найщільнішої упаковки, згідно з яким найімовірніший і, отже, найстійкіший структурі відповідає щільне укладання іонів, атомів або молекул у кристалі. При цьому залишається найменший за об'ємом вільний простір між цими частинками. Як і низькомолекулярні органічні речовини, полімери підпорядковуються принципу щільної упаковки, і в кристалічній решітці макромолекули мають бути укладені якомога щільніше. Існує кілька можливостей утворення щільної упаковки полімерних ланцюгів.

Перша можливість – це кристалічна структура, побудована за принципом щільної упаковки куль. Такі кристалічні утворення спостерігаються у глобулярних білків, глобули яких залишаються стійкими навіть в разі безпосереднього контакту один з одним. Можливість утворення кристалічної структури при цьому зумовлена однаковим розміром всіх куль, що пов'язано з мономолекулярністю природних високомолекулярних сполук.

Друга можливість утворення щільної упаковки – це упаковка спіралеподібних макромолекул. У цьому випадку опуклість однієї спіралі входить в западину іншої.

Третя можливість – це упаковка довгих випрямлених ланцюгів, характерна для поліамідів, поліуретанів та ін. В цьому разі важлива конфігурація ланцюга: бічні замісники не повинні перешкоджати правильному укладанню сусідніх ланцюгів. За наявності великих розгалужень кристалізація ускладнена. Проте достатньо довгі замісники в гребнеподібних полімерах самі можуть утворювати орієнтаційний, рідкокристалічний порядок.

6. Гнучкість ланцюга – для здійснення кристалізації необхідні умови, що забезпечують рухливість ланок ланцюга. З цього погляду цікава роль теплового руху, який впливає на процес кристалізації двоюким чином: з одного боку, при нагріванні збільшується швидкість переміщення елементів структури, що сприяє кристалізації, з іншого – змінюється встановлений порядок, і кристали руйнуються. Тепловий рух великих лінійних молекул полімерів дуже малий, і швидкість їх кристалізації залежить головним чином від теплового руху ланок, тобто від гнучкості ланцюга. В області температур, в якій гнучкість ланцюга дуже велика, інтенсивний тепловий рух порушує орієнтацію ланок, і утворення кристалів неможливе. Тому для кристалізації полімер слід охолодити до температури, при якій рух ланок не перешкоджає їх орієнтації, тобто до температури кристалізації. Проте дуже сильне охолодження полімеру може призвести до того, що енергія теплового руху виявиться недостатньою для перегрупування ланок. Зазвичай це відбувається при температурі, нижчій за температуру склування полімеру, коли тепловий рух ланок незначний. Отже, кристалізація кожного полімеру можлива лише в певному, характерному для нього інтервалі температур, де забезпечується оптимальна гнучкість ланцюга: від температури склування до температури плавлення. Якщо розплав полімеру, що кристалізується, швидким охолодженням був переведений у склоподібний стан, то для кристалізації його необхідно нагрівати вище температури склування. Наприклад, температура склування ізотактичного полістиролу приблизно 100 °С. Нижче за цю температуру він не кристалізується, вище 100 °С утворюються кристали, які плавляться при 220 °С.

7. Природа розчинника – якщо кристалізація відбувається з розчину, то велику роль відіграє розчинник, присутність якого сприяє збільшенню рухливості ланок і макромолекул. Але, окрім цього, велике значення має взаємодія розчинника з певними групами або ділянками ланцюга полімеру. У ряді випадків схожість структури розчинника зі структурою ланки полімеру сприяє кристалізації. Наприклад, полівініловий спирт краще кристалізується із гліколевих або гліцеринових розчинів, аніж із води [4].

3.3.3. Механізм і кінетика кристалізації

Механізм кристалізації полімерів такий самий, як і у низькомолекулярних речовин. Він полягає в утворенні в аморфній рідкій фазі зародків кристалізації і в їх зростанні. Такий механізм називається механізмом нуклеації.

1. Утворення зародків. Вважають, що при швидкому охолодженні розплаву полімеру до деякої температури, нижче температури плавлення,

відбувається хаотичне утворення зародків, тобто по всьому об'єму у випадкових місцях виникають зародки кристалізації. Розрізняють гомогенне і гетерогенне утворення зародків.

Гомогенне утворення зародків полягає в мимовільній агрегації полімерних ланцюгів при температурах, нижчих температури плавлення ($T_{пл}$). До досягнення критичного розміру агрегатів агрегація зворотна, тобто агрегати, що утворилися, руйнуються під дією теплового руху.

При досягненні критичного розміру агрегатів агрегація стає незворотною. Зародки можуть з'являтися або миттєво в початковий момент кристалізації, тільки-но досягнута задана температура, або виникнення зародків може відбуватися в рідкій фазі протягом всього процесу кристалізації. В першому випадку число зародків не залежить від часу. В іншому випадку існує залежність

$$n = v_3 t, \quad (3.1)$$

де n – число зародків у момент часу t в одиниці об'єму; v_3 – швидкість утворення зародків.

Гетерогенне утворення зародків відбувається завдяки наявності в рідкій фазі випадкових домішок, хаотично розподілених по об'єму, або тих, що знаходяться на поверхні посудини.

Можна виділити чотири основних типи штучних зародків кристалізації:

- 1) найкращими зародками служать нерозплавлені або введені ззовні частки самої речовини, що кристалізується;
- 2) надійними зародками кристалізації є частки інших речовин, які ізоаморфні з речовиною, що кристалізується і утворюють з нею тверді розчини;
- 3) зародками кристалізації можуть служити частинки речовин, здатних зростатися з речовиною, що кристалізується;
- 4) нарешті, роль штучних зародків кристалізації можуть відігравати частинки речовини, які адсорбують на своїй поверхні молекули речовини, що кристалізується.

2. Зростання зародків. Зародки, що утворилися, починають рости. Прийнято вважати, що зростання зародків може бути одно-, дво- чи тривимірним. При цьому утворюються відповідно стрижні, диски або сфери. Лінійні розміри r кристалічних утворень, які ростуть, збільшуються у часі, і вважають, що

$$r = v_p t, \quad (3.2)$$

де v_p швидкість росту зародків.

Зрештою елементи, що ростуть, стикаються, і в місцях їх зіткнення ріст припиняється: вся маса перетворюється в нову фазу. Загальна швидкість кристалізації визначається швидкістю утворення зародків і швидкістю їх зростання [4].

Швидкість кристалізації.

Встановлено, що кристалізація полімеру можлива лише в області температур від T_c до $T_{кр}$. Кристалізація застеклого полімеру неможлива, і склоподібний стан, який є в термодинамічному значенні станом нерівноважним, може існувати практично як завгодно довго.

Швидкість кристалізації полімерів описується рівнянням Авраамі, яке виведене ним для низькомолекулярних речовин:

$$a = 1 - e^{-k_0 t^n} \quad (3.3)$$

де a – частка речовини, що піддалася фазовому перетворенню до часу t ; n -константа, що характеризує, для даної речовини, тип зародкоутворення і тип структур, що ростуть, (n може набувати значення від 1 до 4); k_0 – константа швидкості процесу.

Уявлення, розвинуті Авраамі, застосовуються і для полімерів. Незважаючи на те, що полімери повністю не закристалізовані, рівняння (3.3) достатньо добре описує кінетику їх ізотермічної кристалізації, якщо під a мати на увазі закристалізовану частину полімеру.

Контрольні запитання та завдання

1. Параметри поділу тіл на агрегатні стани.
2. Агрегатні стани полімерів.
3. Фазові стани полімерів з точки зору структури фази.
4. Які фазові стани відповідають агрегатним?
5. Що таке фазовий перехід у полімерах?
6. Види фазового переходу.
7. В чому відмінність кристалізації від склування?
8. Особливості кристалізації.
9. Фактори, що впливають на здатність полімерів до кристалізації.
10. Описати механізм нуклеації.
11. Назвіть основні типи штучних зародків кристалізації.
12. Фактори, що впливають на щільність упаковки полімерних ланцюгів при кристалізації.
13. Якому рівнянню підпорядковується визначення швидкості кристалізації для полімерів?

ТЕМА 4. ФІЗИЧНІ СТАНИ ПОЛІМЕРІВ

4.1. Фізичні стани полімерів

В основу поділу полімерів за фізичним станом покладено їх фізичні властивості, що змінюються під впливом зовнішніх умов (головним чином від температури).

Полімери можуть знаходитися в чотирьох фізичних станах – одному кристалічному і трьох некристалічних: склоподібному, високоеластичному і в'язкотекучому. При цьому слід мати на увазі, що так звані частково кристалічні полімери ніколи повністю закристалізувати не можливо і вони містять значну частину некристалічної фази. Полімери, що знаходяться в склоподібному або кристалічному стані, внаслідок відносно високої твердості зазвичай називають твердими.

З будь-яким з фізичних станів пов'язаний певний комплекс фізичних властивостей полімерів, і кожному із зазначених станів відповідає своя область їх технічного та технологічного застосування. Фізичні стани та межі їх існування вивчають багатьма структурними методами. Однак найчастіше ці стани встановлюють і досліджують щодо змін механічних властивостей полімерів, які дуже чутливі і до структурних змін, і до релаксаційних переходів. Серед різних механічних властивостей полімерів здатність до деформування є їх найважливішою інженерної характеристикою. За здатністю до деформування (або податливістю) полімерів у широкому температурному інтервалі найчастіше оцінюють їх основні технологічні і експлуатаційні властивості [8].

Для аморфних полімерів розрізняють три фізичних стани: склоподібний, високоеластичний та в'язкотекучий. Вони різняться між собою по видам теплового поступального руху – по енергії молекулярної взаємодії і по типам деформації полімерів. Один і той же полімер може переходити з одного фізичного стану в інший при змінненні температури. Тому дуже зручно розглядати їх за допомогою термомеханічної кривої, яка відображає залежність деформації полімеру (ϵ) від температури при постійній напрузі (σ) (рис. 22.)

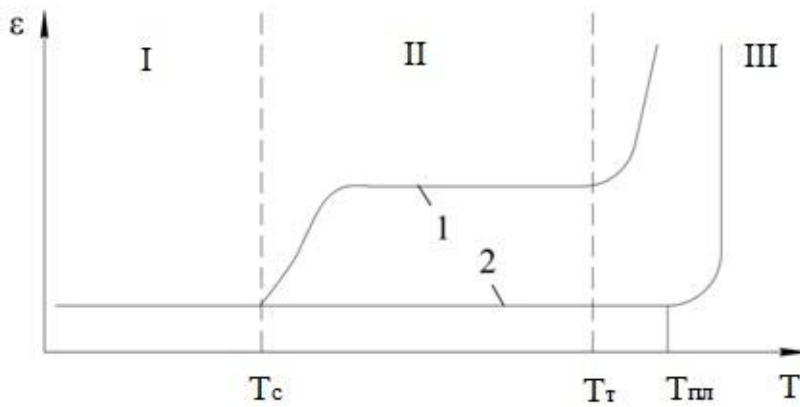


Рис. 22 – Термомеханічні криві: 1 – аморфного полімеру; 2 – кристалічного полімеру.

Термомеханічна крива аморфного полімеру ділиться на три ділянки, що відповідають трьом фізичним станам полімеру.

I ділянка (рис.22) відповідає *склоподібному* стану полімеру. У цьому стані у полімеру дуже велика міжмолекулярна взаємодія, тому відсутній поступовий рух сегментів і ланцюга у цілому. У відповідності до **закону Гука** вид деформації полімеру буде пружним

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (4.1)$$

де σ – напруга, ε – деформація, E – модуль пружності.

Пружна деформація – це зворотна деформація, коли тіло повністю відновлює свою форму одразу після зняття навантаження. Вона характеризується великим модулем пружності E . У її процесі відбувається деформація валентних кутів у молекулі і натяг валентних та міжмолекулярних зв'язків.

У склоподібному стані знаходиться полістирол, поліметиметакрилат. Дії пружної деформації підлягають і кристалічні полімери: поліетилен, поліаміди (капрон) та інші.

II ділянка термомеханічної кривої відповідає *вискоеластичному* стану, яке притаманне тільки полімерам та характеризується здатністю полімеру до високоеластичної деформації. Вискоеластична деформація – це значне зворотне змінення форми тіла під впливом порівнянно невеликих прикладених напруг. Виражається вона рівнянням (4.2) подібно до закону Гука, де величини σ , E , ε мають той же сенс, що і в рівнянні Гука.

$$\sigma_{ел} = E_{ел} \cdot \varepsilon_{ел} \quad (4.2)$$

Вискоеластична деформація має такі особливості:

– малий модуль пружності E_{el} . Наприклад, каучук або гума при невеликих навантаженнях під час розтягу можуть збільшувати свою довжину у 5-6 разів;

– нерівноважний релаксаційний характер (під впливом механічної напруги максимального рівноважного значення деформація досягає не одразу, а через деякий час). Час досягнення рівноваги називають часом релаксації τ . І після зняття напруги полімер не одразу відновлює свою довжину, а через час релаксації τ .

На графіку залежності деформування від напруги (рис. 23) криві навантаження та розвантаження не співпадають – утворюється **петля гістерезису**.

При подальшому збільшенні напруги полімер починає руйнуватися при цьому досягає межі міцності. Звідси поняття «пам'ять» полімерів. Тому випробовувати полімери необхідно в умовах їх експлуатації.

У високоеластичному стані у полімера є рух сегментів один відносно одного, відсутній рух макромолекул у цілому. У процесі високоеластичної деформації відбувається розпрямлення гнучких ланцюгів полімеру при прикладенні навантаження та скручування їх у клубок після зняття напруги. Це здійснюється тільки за рахунок пересування сегментів – змінення конфігурації ланцюга.

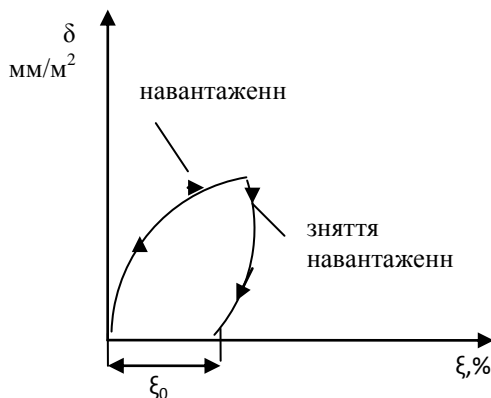


Рис. 23 – Петля гістерезису

Прагнення макромолекули звернутися у клубок під впливом теплового руху сегментів протидіє нарузі, яка прикладена, а отже високоеластичній деформації. Цим пояснюється те, що тканини з синтетичних волокон не зминаються. З підвищенням температури рухливість сегментів зростає – зростає гнучкість ланцюга і здатність до високоеластичної деформації. Полімер при нагріванні зменшує свою довжину внаслідок скручування молекул, а при охолодженні збільшує її внаслідок розпрямлення молекул (аномалія). У високоеластичному стані при кімнатній температурі знаходяться каучуки.

III ділянка термомеханічної кривої (див. рис. 22) – область **в'язкотекучого** стану, який характеризується рухомістю макромолекули як єдиного цілого і здатністю до пластичної незворотної (залишкової) деформації. Даний стан притаманний лише лінійним (незшитим) полімерам. Особливості в'язкотекучого стану полімерів:

- висока в'язкість, що обумовлена великою молекулярною масою;
- у процесі течії полімеру в'язкість зростає настільки, що процес течії може зупинитися. Процес течії полімеру відбувається шляхом переміщення сегментів: молекула розпрямляється, орієнтується відносно інших ланцюгів, що приводить до різкого збільшення міжмолекулярної взаємодії та кристалізації полімерів. Цю властивість використовують для одержання ниток та плівок.

Термомеханічна крива дозволяє визначити температури, при яких відбувається перехід полімеру з одного фізичного стану в інший. У аморфних полімерів ці переходи відповідають не одному значенню температури, а інтервалу температур. Температура, що відповідає переходу полімеру зі склоподібного стану у високоеластичний, називають температурою склування T_c , а температура, яка відповідає переходу з високоеластичного у в'язкотекучий стан – температурою текучості T_T (див. рис. 22).

Температура, при якій відбувається крихке руйнування полімеру без деформування, називається температурою крихкості $T_{кр}$. Вона знаходиться у області склоподібного стану. У інтервалі температур $T_{кр} - T_c$ проявляються властивості вимушеної еластичності. Для різних полімерів температурний інтервал трьох фізичних станів різний і залежить від гнучкості ланцюга і від молекулярної маси (рис 24)

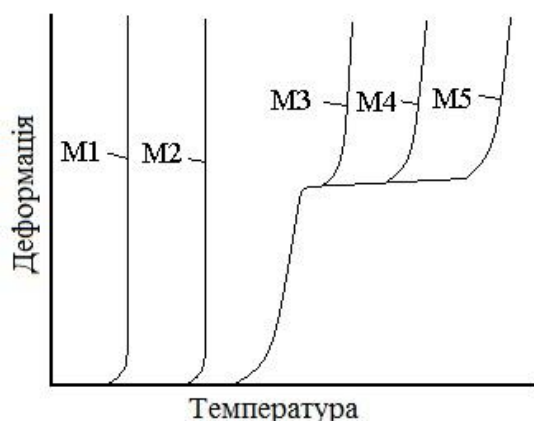


Рис. 24 – Термомеханічні криві аморфних полімерів в залежності від молекулярної маси ($M_5 > M_4 > M_3 > M_2 > M_1$)

Низькомолекулярні полімергомологи можуть знаходитися тільки в двох станах: склоподібному і в'язкотекучому, причому їх температури склування і текучості збігаються.

Перехід зі склоподібного стану в в'язкотекучий супроводжується різким зростанням деформації. У міру збільшення молекулярної маси (M) крива зміщується в бік більш високих температур (рис. 24), тобто T_C полімеру підвищується.

При деякому значенні молекулярної маси полімер починає проявляти високоеластичні властивості, тому на термомеханічній кривій з'являється три ділянки і дві температури – T_C і T_T . Різниця $T_T - T_C$, що характеризує температурний діапазон еластичності, тим більше, чим більше молекулярна маса полімеру. Величина молекулярної маси, починаючи з якої з'являється T_T , залежить від гнучкості ланцюга: чим жорсткіше ланцюг, тим вище молекулярна маса. Високомолекулярні полімери з гнучкими ланцюгами характеризуються низькими T_C і високими T_T , тобто з широким температурним інтервалом еластичності (від -70 °С до $+200$ °С). Високомолекулярні полімери з жорсткішими ланцюгами мають високі T_C і невеликий інтервал еластичності (від 100 °С до 160 °С).

У олігомерів немає високоеластичного стану. Під час нагрівання вони одразу переходять у в'язкотекучий стан.

Температура їх розм'якшення T_p співпадає з T_C . Зі зростанням молекулярної маси зростає і T_C , а потім її зростання припиняється і з'являється область високоеластичного стану. При подальшому збільшенні молекулярної маси зростає T_T і розширюється область високоеластичного стану – інтервал $T_C - T_T$. Чим більш гнучкі полімери, тим нижче їх T_C , тим ширше область високоеластичного стану.

В залежності від фізичного стану при кімнатній температурі полімери діляться на три групи:

- в'язкотекучі (олігомери) – епоксидні, фенолформальдегідні (новолак, резол) смлои;
- високоеластичні (еластомери) – каучуки;
- пластики або пластмаси (пластомери) – аморфні і кристалічні – полістирол, поліаміди.

При підвищенні температури пластмаси можуть переходити у еластомери, а при зниженні температури еластомери переходять у пластмаси.

У кристалічних полімерів термомеханічні криві мають інший вигляд (див. рис. 22 крива 2; 25, а): деформація їх залишається постійною аж до температури плавлення і різко зростає вище неї. Якщо деформувати полімер, здатний до кристалізації, то спочатку він веде себе як звичайний аморфний полімер, проходить через області склоподібного та високоеластичного стану, наприклад, ізотактичний аморфний полістирол (рис. 25, б). Але так як у високоеластичному стані різко зростає рухливість сегментів, з'являється

можливість орієнтації ланцюгів і наступає кристалізація полімеру (перехід у рівноважний стан), після чого він веде себе як звичайний кристалічний полімер (нестабільність властивостей) [13].

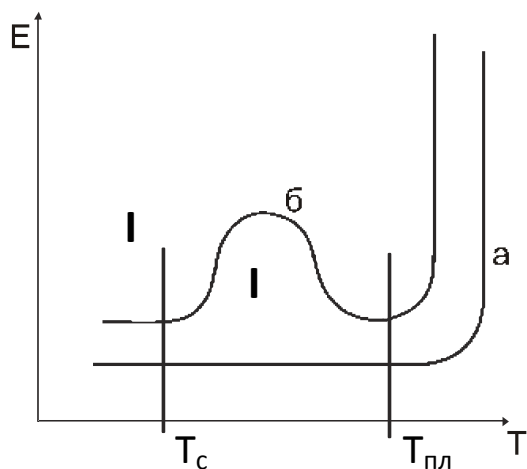


Рис. 25 –Термомеханічні криві стереорегулярного полістиролу: а-кристалічного; б-аморфного.

Фізико – хімічні властивості кристалічних полімерів залежать від типу (форми) надмолекулярних структур. Найбільш міцні полімери з фібрилярною структурою, так як щільна упаковка і орієнтація макромолекул один відносно одного забезпечує більше число контактів і високе значення енергії міжмолекулярної взаємодії – енергії когезії.

Найменш міцні полімери з глобулярною структурою, вони крихкі, руйнуються при ударах. Міцність полімеру залежить від розміру надмолекулярних структур: чим вони менше, тим вище еластичність і міцність. Зменшення міцності полімеру внаслідок збільшення розмірів сферолітів відбувається при прогріванні полімеру при температурах, близьких до $T_{пл}$. [7].

Кожному фізичному стану полімеру відповідає свій тип деформації.

4.2. Деформації полімерів

Матеріали і вироби під дією навантажень зазнають різних змін – деформуються. Структура, розміри і форма тіла змінюються внаслідок зміни відстані між окремими точками або частками. Деформація матеріалу залежить від величини і виду навантаження, внутрішньої будови, форми і характеру розташування окремих часток, сил міжмолекулярної взаємодії і міжатомного зчеплення. Вона обумовлена змінами в будові і розташуванні молекул, що проходять під дією зовнішніх сил.

Дії зовнішніх сил на матеріал опираються внутрішні сили, названі силами пружності. Від співвідношення зовнішніх сил і сил пружності

залежать величина і характер деформації матеріалу. Якщо зовнішні сили переважають сили пружності, то зв'язок між окремими елементами послаблюється і матеріал руйнується.

Деформації бувають відновлюваними і невідновлюваними (пластичні). При відновлюваній деформації початковий стан і розміри тіла цілком відновлюються після зняття навантаження. Деформація вважається невідновлювальною, якщо тіло після зняття навантаження не повертається в первісний стан. Загальна деформація тіла дорівнює сумі двох деформацій:

$$E_{заг} = E_{відн} + E_{невідн}$$

Відновлювальна деформація буває пружною і еластичною. При пружній деформації вихідні розміри тіла відновлюються після зняття навантаження миттєво, зі швидкістю звуку. Еластична деформація зникає повільніше, вона встановлюється протягом визначеного часу і вважається умовно-пружною.

Пружна деформація обумовлена пружними змінами кристалічних ґраток, вона прямопропорційна прикладеному навантаженню і підпорядкована закону Гука. При пружній деформації змінюються міжатомні відстані без зміни порядку розташування часток. Частки тіла віддаляються від рівноважного стану в межах дії внутрішніх сил.

При еластичній деформації форма і розміри тіла після зняття навантаження відновлюються протягом тривалого часу. Еластична деформація характеризується розпрямленням довгих молекул, їх розміром і розташуванням у матеріалі (у вигляді спіралі, клубка тощо) і закону Гука не підкоряється. Зазвичай вона супроводжується тепловими явищами, поглинанням або виділенням тепла за рахунок тертя між молекулами і їх комплексом. Цей вид деформації завжди більше пружної.

Еластична деформація найчастіше виявляється у високомолекулярних органічних матеріалах (шкіра, тканини, каучук та інші), що складаються з молекул з великою кількістю ланок, здатних змінювати форму без значної зміни відстані між частками. Величина цієї деформації має значення для експлуатації одягу, особливо спортивного, тобто зминання і розпрямлення тканин. При визначенні еластичної деформації встановлюється деякий проміжок часу і деформація при цьому позначається як умовно-еластична.

Тіл, здатних тільки до зворотних або тільки до незворотних деформацій, практично немає. Матеріалам властиві всі види деформації. При визначеному навантаженні й у визначений момент тіло виявляє тільки один вид деформації – пластичну або пружну, а інші види деформації дорівнюють

нулю. При невідновлювальній деформації відбувається зсув одних елементарних часток відносно інших.

У кожному матеріалі проявляються різні види деформації, в одному випадку більше виявляються пружні і еластичні (гума), в іншому – пластичні (глина).

Повна деформація ($E_{нов}$) розраховується як сума трьох видів деформації:

$$E_{нов} = E_{пр} + E_{ел} + E_{пл.}$$

Матеріали, у яких виявляється в основному пружна деформація і мізерно малі інші види деформації, називаються пружними. Матеріал, що характеризується малими пружними деформаціями, називається пластичним.

Деформація полімерних матеріалів обумовлена переміщенням структурних елементів систем макромолекул і їх агрегатів, що мають ланцюгоподібну форму упорядкованої (кристалічної) і неупорядкованої структур. Прикладене зусилля передається спочатку на ділянки прохідних ланцюгів, що виявляються в більш напруженому стані, а потім на область упорядкованої структури. При цьому загальна деформація складається з трьох складових: пружної, еластичної і пластичної. Остання має невідновлювальний характер. Пружна деформація, обумовлена зміною міжатомних і міжмолекулярних відстаней, після зняття навантаження зникає миттєво. Вискоеластична деформація, що відбувається без зміни міжатомних відстаней і валентних кутів, розвивається і зникає в часі. На практиці важливо знати, які співвідношення умовно-пружної і залишкової деформацій і їх природу. Для цього високоеластичну деформацію поділяють на дві частин – на зникаючу після зняття навантаження миттєво і зникаючу протягом більш тривалого часу (рис. 26).



Рис. 26 – Види деформацій

У процесі експлуатації в матеріалі в результаті впливу зовнішніх сил можуть виявлятися такі види деформації як розтягу, стиску, вигину, зсуву і кручення (найчастіше вони проявляються комплексно).

4.2.1. Деформація аморфних та кристалічних полімерів

Полімери у високоеластичному стані здатні до великих зворотних змін форми при невеликих навантаженнях, тому що їх макромолекули здатні згинатися. При цьому макромолекули в цілому не переміщаються, але їх окремі сегменти (бічні групи) рухливі за рахунок їх обертання в основному ланцюзі навколо зв'язків.

Для кристалічних полімерів (поліетилен, поліаміди й інші) залежність ступеня деформації від напруги виражається лінією, що складається з трьох ділянок (рис. 27).

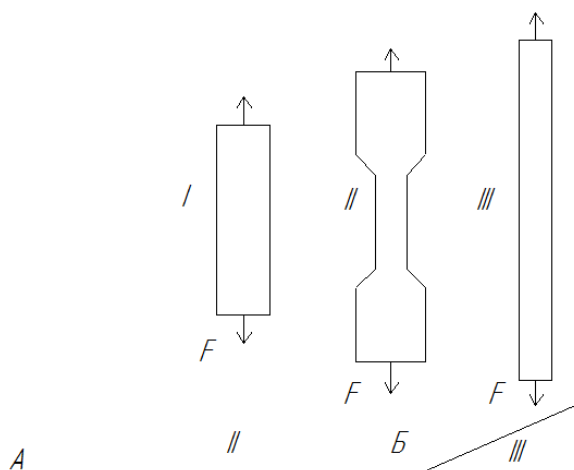


Рис. 27 – Залежність видовження зразка кристалічного полімеру від зусилля деформації

Спочатку (ділянка I) видовження прямопропорційне зусиллю. Під час досягнення певного зусилля (точка А) видовження полімеру збільшується при незмінному зусиллі (ділянка II). Це викликано різким місцевим звуженням зразка, утворенням «шийки», що поширюється на всю його довжину. Потім спостерігається розтягнення тонкого, але орієнтованого зразка аж до розриву (ділянка III).

Деформація полімерів залежить також від швидкості навантаження і температури. При $T < T_c$ деформаційні криві кристалічних і склоподібних полімерів подібні. Полімери з кристалічною і склоподібною будовою можуть бути орієнтовані термомеханічним впливом. Під час повільного розтягування таких полімерів, що знаходяться у високоеластичному або в'язкотекучому стані ($T > T_c$), макромолекули й елементи надмолекулярних структур можуть орієнтуватися в силовому полі, набуваючи упорядкованої структури. Розрізняють *одно-* (волокна) і *багатовісну* (плівки) *орієнтації*.

У процесі орієнтації зростає міжмолекулярна взаємодія, що призводить до підвищення T_C , зниженню T і особливо до підвищення (у 2 – 5 рази у напрямку орієнтації) міцності при збереженні достатньої пружності. Властивості матеріалу стають анізотропними [8].

4.3. Особливості склоподібного стану полімерів

Склоподібний стан характерний як для низькомолекулярних тіл, так і для високомолекулярних. Прикладом склоподібного стану для низькомолекулярного твердого тіла може бути швидко охолоджений розплавлений цукор, він прозорий і крихкий, нагадує силікатне скло.

Особливості склоподібного стану полімерів пов'язані з лінійною будовою макромолекул полімерів з підвищеною рухомістю структурних елементів навіть у склоподібному стані.

Якщо ланцюги ВМС жорсткі, то виникають перепони для їх перегрупувань і переміщень, тому макромолекули запаковані не так щільно, як в низькомолекулярних тілах; виникає так звана «рихлість» пакування; а полімери в кінці-кінців не такі крихкі, як їх низькомолекулярні гомологи.

Якщо макромолекули гнучкі, то щільність пакування їх мало відрізняється від низькомолекулярних систем. Друга особливість полімерів – вимушена високоеластичність, тобто високоеластична деформація, яка розвивається тільки під дією великих зовнішніх механічних напруг (високомолекулярне скло в таких випадках руйнується). Високомолекулярні склоподібні тіла завдяки гнучкості і великій довжині макромолекул можуть перегруповуватися (деякі їх частини) без руйнування тіла в цілому. У деяких полімерів вимушена високоеластичність має місце у широкому інтервалі температур, а у інших полімерів вона майже непомітна. Склоподібні полімери, незалежно від ступеня їх молекулярного порядку, знаходяться у твердому агрегатному стані, але у рідкому (аморфному) фазовому.

Скло – сильно переохолоджена рідина. Процес склування починається тоді, коли енергії теплового руху недостатньо для переміщення, перегрупування макромолекул і їх сегментів.

Температура склування – це середній температурний інтервал при якому припиняються перегрупування макромолекул і їх сегментів. Це верхня межа експлуатації полімерів.

Механізм склування.

Для того, щоб засклувати полімер необхідно зафіксувати хоча б одним зв'язком різної природи, не лише кожен макромолекулу але і її сегмент. Процес склування носить релаксаційний характер.

Явище релаксації – це явище переходу полімерної системи з нерівноважного стану в рівноважний. Час переходу – час релаксації. Для полімерів характерно безліч часів релаксації (від 0,1 сек. до 10 років).

4.3.1. Особливості механічних властивостей полімерів в склоподібному стані

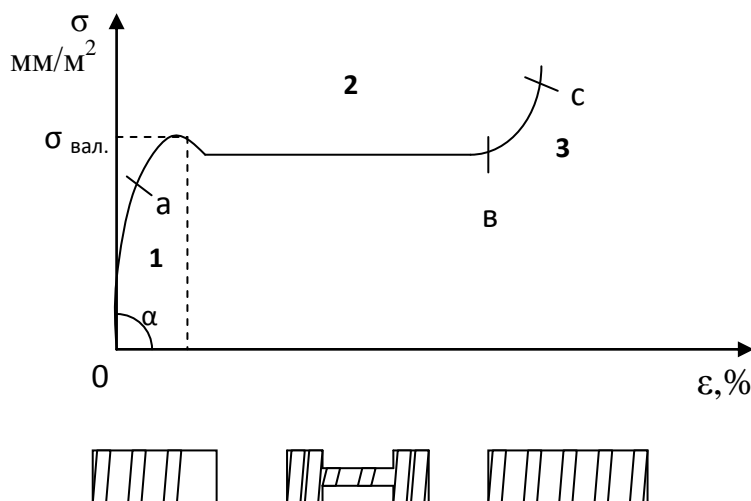


Рис. 28 – Криві розтягу полімерів в склоподібному стані

σ вимушеної еластичності – напруга, що відповідає утворенню шийки в полімерному зразку при цьому розвиваються змушені еластичні деформації.

Вимушена еластична деформація – це деформація обумовлена зміною конформації макромолекул під дією прикладеного навантаження, що не супроводжується зміщенням центру маси макромолекул. Вони мають зворотний характер по природі аналогічні високоеластичним деформаціям.

Високоеластичні деформації – це деформації зумовлені зміною конформації макромолекул під дією енергії теплового руху, що не супроводжується зміщенням центру маси макромолекул.

Умовно криві розтягу можна розбити на 3 ділянки.

На 1 ділянці (0a) $tg\alpha \neq E$, $tg\alpha$ – модуль розтягу.

Деформація в полімерах не підкоряється закону Гука, тому що поряд з Гуковськими деформаціями зумовленими деформацією валентних кутів і ковалентних зв'язків, протікають інформаційні деформації з малим часом релаксації.

Обидві складові деформації мають зворотний характер, протікають зі швидкістю звуку, важко встановити початок і кінець кожної з них. Їх можна

розділити лише спеціальними методами дослідження. Структура на даній ділянці ізотопна (однорідна).

На **2** ділянці з досягненням σ вимушеної еластичності відбувається різке звуження полімерного зразка, здавалося б що при цьому полімерний зразок повинен зруйнуватися, однак він не руйнується, а зміцнюється за рахунок орієнтації ділянок макромолекул у напрямку дії сили. На цій ділянці полімерний зразок деформується, за рахунок змушеної еластичної деформації практично при постійній напрузі за рахунок потовщеної частини зразка. Структура – анізотропна (різнорідна).

На **3** ділянці полімерний зразок деформується за рахунок зміни валентних кутів і хімічних зв'язків уже орієнтованого полімерного зразка, а також за рахунок вимушеноеластичної деформації.

Температура при якій межа вимушеної еластичної деформації більша або рівна межі міцності полімерного зразка – температура крихкості, нижня межа експлуатації полімерних матеріалів (рис. 29).

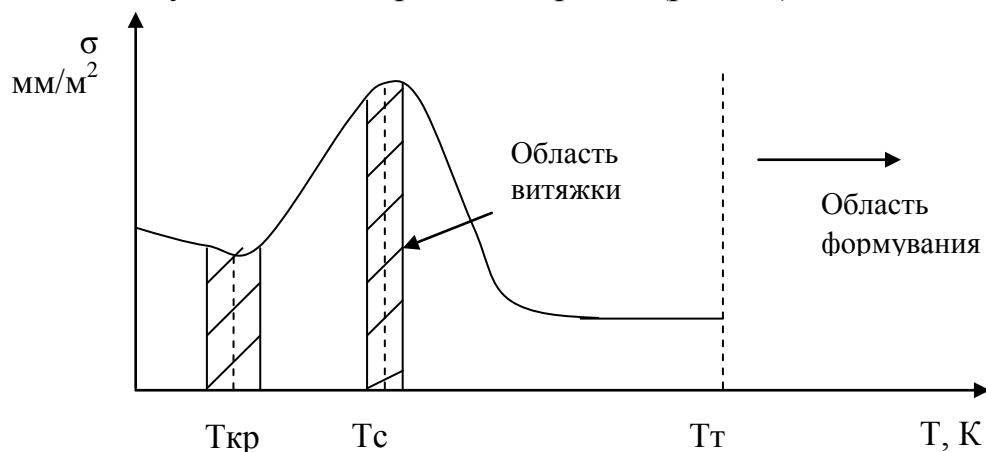


Рис. 29 – Залежність навантаження від температури
 $T_{кр}$ – температура крихкості, T_c – температура склування,
 T_t – температура текучості

4.4. Особливості високоеластичного стану полімерів

Високоеластичний або еластичний стан полімерів за рядом ознак нагадує рідкий стан. Показники стискання еластичних полімерів і рідин близькі. Але, не дивлячись на деяку подібність до рідкого стану, високомолекулярний стан має свої специфічні особливості, тому його потрібно розглядати як особливий фізичний стан, притаманний лише полімерам.

Для високоеластичного стану характерна здатність тіл до великих зворотних змін форми під дією порівняно невеликих прикладених зусиль.

Наприклад, каучук може зворотно розтягуватись в 10 – 15 разів порівняно з його початковою довжиною. Це так звані високоеластичні або еластичні деформації на відміну від звичайної пружної деформації, яка спостерігається у металів. Фізична суть високоеластичної і пружної деформації різні. Високоеластична деформація виникає внаслідок розпрямлення гнучких ланцюгів полімеру. Якщо під дією зовнішніх сил змінилась форма тіла, то після зняття дії сил може бути 2 випадки:

- тіло відтворить свою форму повністю (пружне тіло);
- тіло не відтворить свою форму внаслідок того, що відбулося незворотне переміщення молекул тіла.

Таким чином, відомі два види деформації: зворотна або пружна і незворотна, яка зветься залишковою або пластичною, або деформацією течії. Тіла, які легко змінюють свою форму і здатні зворотно деформуватись на багато сотень відсотків – це каучуки і гуми.

Цей стан розглядають двояко:

- як твердий по відношенню до макромолекул в цілому;
- як рідкий по відношенню до сегментів.

Завдяки цьому стану полімери характеризуються рядом специфічних властивостей:

- 1) Релаксаційні явища високоеластичної деформації:
 - а) явище гістерезису (див. рис. 23);
 - б) релаксація навантаження – це зменшення величини прикладеного навантаження з часом до рівноважного значення (див. рис. 31);
 - в) релаксація деформацій – пов’язана з тиском повзучості.

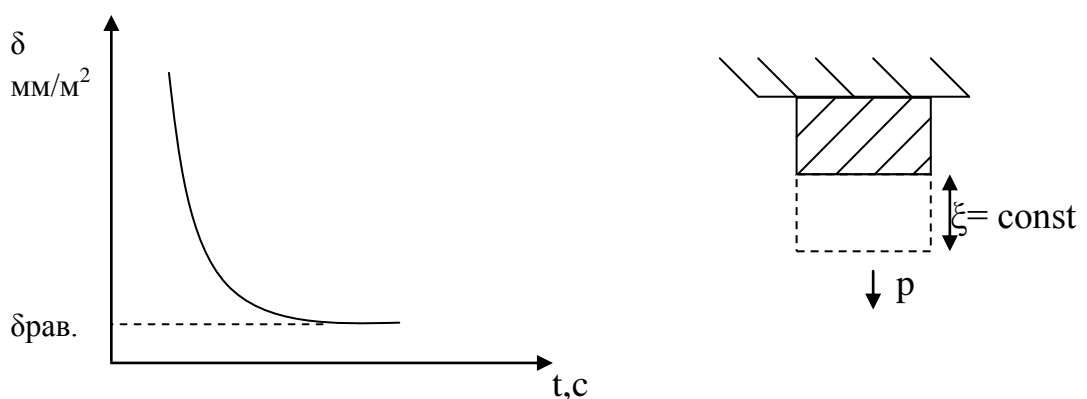


Рис. 31 – Релаксація навантаження

- 2) Повзучість – збільшення довжини полімерного зразка з часом під дією прикладеного навантаження (рис. 32).

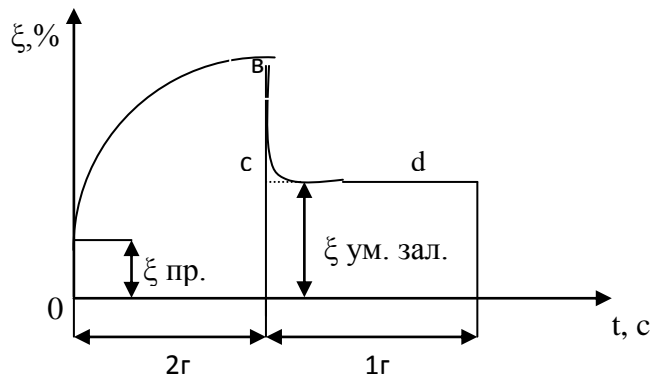


Рис. 32 – Повзучість полімерного зразка: 2τ – навантаження; 1τ – навантаження після стискання.

де $\xi_{ум.пр.}$ – умовно пружна, тому що поряд з Гуковськими деформаціями протікають високоеластичні деформації з малим часом релаксації.

$$\xi_{заг.} = \xi_{пр.} + \xi_{в.ел.} + \xi_{зал.}$$

$\xi_{ум.зал.}$ – поряд з залишковими деформаціями протікають і високоеластичні деформації з великим часом релаксації.

4.5. Особливості в'язкотекучого стану полімерів

Рідкий агрегатний стан виникає, коли енергію міжмолекулярного теплового руху можна порівняти за розміром з енергією теплового руху молекул. Течію в цьому разі можуть викликати навіть малі силові поля. Рідкий агрегатний стан полімерів має місце тільки у відсутності просторової структури або в тому випадку, коли зв'язки між молекулами дуже слабкі і дуже легко руйнуються під дією теплового руху.

В'язкотекучий стан один з основних фізичних станів аморфних полімерів. У в'язкотекучому стані вплив на полімерне тіло механічних сил призводить, в основному, до розвитку незворотних деформацій, які можуть проявлятися вже при температурах трохи вищих температури склування, але основну роль у цьому разі відіграють високоеластичні деформації.

Таким чином, межа між високоеластичним і в'язкотекучим станом умовна і залежить від вибраного методу характеристики властивостей полімеру.

Течія – незворотнє переміщення частинок під дією прикладеного навантаження.

Течія полімерів – направлене переміщення сегментів макромолекул під дією прикладеного навантаження, що супроводжується зміщенням центру

маси макромолекул. При цьому розвиваються незворотні (залишкові деформації) рис. 33.

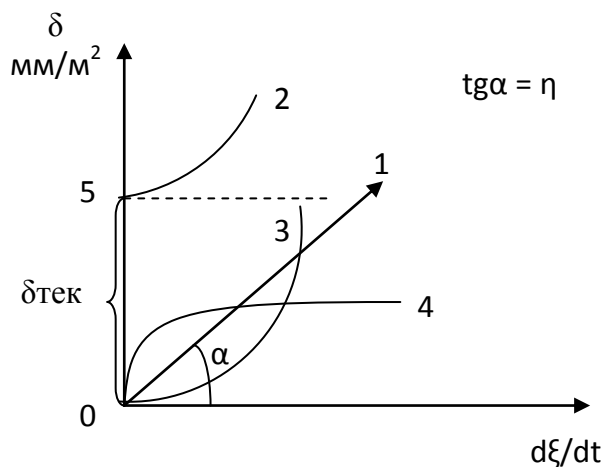


Рис. 33 – Течія рідин

Закономірність 1 – течія ньютонівських рідин.

Закономірність 2 – течія тіл Бенгама, течія яких використовується законом Ньютона. Вони мають межу текучості (це навантаження, що відповідає порушенню структурних зв'язків з досягненням яких рідини течуть).

Закономірність 3 – течія неньютонівських рідин. Для них характерно те, що зі збільшенням навантаження в два рази швидкість їх течії збільшується в чотири рази, тобто вони течуть швидше. Це обумовлене тим, що відбувається орієнтація не сферичних часток рідини в напрямку дії сили, у результаті чого коефіцієнт тертя значно зменшується й рідини течуть швидше.

Закономірність 4 – течія дилатантних тіл (дилатансія – загушення). Тобто такі тіла течуть повільно. Це обумовлене тим, що зі зростанням навантаження частинки тіла починають перескакувати один через одного займаючи вільні клітинки рідини й тим самим гальмують частинки, що рухаються позаду [9].

Кожний хімічний акт течії супроводжується високоеластичними деформаціями, тобто носить релаксаційний характер.

Контрольні запитання та завдання

1. Чи відрізняється фізичний стан полімеру від фізичного стану низькомолекулярних сполук? Якщо відрізняється, то чим?
2. Назвіть особливості високоеластичного стану полімеру. Чи притаманний високоеластичний стан низькомолекулярним сполукам? Чому?
3. Які полімери проявляють високоеластичні властивості при кімнатній температурі?
4. Механізм виникнення високоеластичного стану полімера.
5. Що таке пружна деформація? Що таке пластична деформація? Для яких сполук характерні ці види деформації?
6. Охарактеризувати особливості склоподібного стану полімерів.
7. Що таке вимушена високоеластичність, її значення і механізм утворення?
8. Охарактеризувати особливості в'язкотекучого стану полімерів.
9. Що покладено в основу поділу полімерів за фізичними станами?
10. Термомеханічна крива для аморфних та кристалічних полімерів.
11. Охарактеризуйте відмінність у властивостях аморфних та кристалічних полімерів, виходячи з термомеханічної кривої.
12. Охарактеризуйте залежність ступеня деформації від напруги для кристалічних полімерів.
13. Фактори, що впливають на деформацію полімерів.
14. Особливості механічних властивостей полімерів у склоподібному стані.
15. Охарактеризуйте особливості високоеластичного стану полімерів.
16. Релаксаційні явища високоеластичної деформації.

ТЕМА 5. РОЗЧИНИ ПОЛІМЕРІВ

5.1. Розчини полімерів

Розчини полімерів в низькомолекулярних рідинах (НМР) мають важливе практичне значення. По-перше, вивчення властивостей розчинів дозволяє визначити основні молекулярні характеристики високомолекулярних сполук (ВМС): молекулярну масу (М), форму макромолекул і параметри їх гнучкості. По-друге, синтез багатьох полімерів протікає в розчинах, тому закономірності реакцій утворення їх макромолекул будуть визначатися і властивостями розчину. По-третє, переробку деяких полімерів у виробі здійснюють через розчини: плівко-волокнуутворення, нанесення покриттів, виготовлення наповнених пластиків і так далі. У зв'язку з цим постає завдання визначення основних залежностей між властивостями розчинів ВМС і їх технологічними характеристиками. По-четверте, багато полімерів застосовують у комбінації з низькомолекулярними речовинами (наприклад, пластифіковані ВМС). Фізико-хімічні властивості виробів з подібних систем в значній мірі визначаються специфікою взаємодії полімеру і НМР. У деяких галузях техніки важливе практичне значення має стійкість полімерів до дії розчинників, прогнозувати яку можна на підставі властивостей систем «ВМС – НМР». Для вирішення даних задач необхідно добре знати теорію розчинів полімерів.

Розчинення – це окремий випадок розподілу одного компонента в іншому. Високомолекулярні сполуки здатні розчинятись у тому чи іншому розчиннику, утворюючи розчини ВМС. При цьому залежно від спорідненості ВМС до розчинника можуть утворюватись як істинні, так і колоїдні розчини. Якщо молекули ВМС містять в своїй молекулі полярні групи, то вони утворюють розчини з водою. Неполлярні полімери, навпаки у воді не розчиняються, але вони утворюють розчини з неполярними розчинниками.

Розчини ВМС мають деякі властивості, які їх зближують з колоїдними розчинами:

1. Частинки ВМС мають розмір від 10^{-7} до 10^{-9} м, як і колоїдні частинки.
2. Частинки ВМС не проникають крізь діалізні мембрани.
3. Частинки ВМС повільно дифундують.

Відмінність розчину ВМС від колоїдного полягає в наступному:

1. Розчини ВМС не мають поверхні поділу фаз, тобто є однорідними.

2. Розчини ВМС термодинамічно більш стійкі, а їх стійкість пов'язана з наявністю сольватних оболонок, тоді як стійкість колоїдних розчинів обумовлена наявністю подвійного електричного шару на частинках.

3. Розчини ВМС утворюються спонтанно (тобто самочинно).

4. Частинки ВМС здатні до набухання.

5. Розчини ВМС мають високу в'язкість, внаслідок взаємодій між власними молекулами та молекулами розчинника.

Істинні розчини полімерів утворюються самочинно при зіткненні макромолекул з молекулами розчинника і є термодинамічно стійкими й рівноважними.

Механізм розчинення полімерів відрізняється від механізму розчинення низькомолекулярних речовин. При розчиненні останніх частинки їх дифундують в об'єм розчинника. У випадку розчинення полімерів полімер виконує роль розчинника, а низькомолекулярна рідина – розчиненої речовини. Тобто відбувається дифузія молекул розчинника в об'єм полімеру. У початковий період молекули розчинника проникають у «порожнини» між макроланцюгами полімеру. При цьому відбувається зменшення загального об'єму системи. Це явище називається *контракцією (V)*. Контракція супроводжується виділенням теплоти сольватації і в більшості випадків підкоряється емпіричному рівнянню:

$$V = a m (b + m) \quad (5.1)$$

де m - маса рідини, яку поглинув 1 г полімеру; a, b - сталі величини.

Далі міжмолекулярні зв'язки в полімері послаблюються і молекули розчинника все більше проникають вглиб полімеру. Об'єм його збільшується, а загальний об'єм системи залишається сталим.

До істинних розчинів застосовуються закони Рауля і Вант-Гоффа. Для них характерні такі ознаки:

- спорідненість між компонентами (сумісність);
- самочинність утворення;
- молекулярна або іонна дисперсність;
- термічна стійкість;
- збільшення ступеня дисперсності з часом;
- агрегатна стійкість;
- однофазність (відсутність поверхні розділу);
- всі процеси в істинних розчинах є абсолютно зворотними.

Істинні розчини мають і деякі особливості, пов'язані з більшими розмірами макромолекул, ланцюговою будовою й конфігурацією молекул:

1. Розчиненню полімеру передують набування його в розчиннику, тобто процес розчинення проходить у дві стадії: набування і розчинення.

Набування – це збільшення об'єму (маси) полімеру в результаті поглинання полімером низькомолекулярної рідини або її пари. Воно являє собою явище осмосу – спрямований рух молекул розчинника в полімер (напівпроникну перегородку).

У результаті набування змінюється надмолекулярна структура полімеру, ланцюги розсовуються, зменшується їх міжмолекулярна взаємодія, підвищуються еластичні властивості. На цьому базується дія пластифікаторів. Потім відбувається рух макромолекул у розчинник – друга стадія розчинення. У полімерів може спостерігатися обмежене й необмежене набування. При обмеженому набуванні (у «поганих» розчинниках) розчинник проникає тільки усередину пачки (міжпачкове набування). При необмеженому набуванні (у «гарному» розчиннику) розчинник проникає між макромолекулами, і набування закінчується розчиненням.

Розчинність полімеру залежить від величини зміни ΔG при утворенні розчину, тобто від теплового ефекту розчинення ΔH та гнучкості ланцюга ΔS , і визначається такими факторами:

а) природою полімеру й розчинника – максимальне розчинення відбувається, якщо полімер і розчинник мають близьку будову; полярність; групи, здатні утворювати водневі зв'язки, тобто за принципом «подібне розчиняється в подібному». Наприклад, полістирол добре розчиняється в ароматичних розчинниках (толуолі, бензолі); поліметилметакрилат – у полярних розчинниках (дихлоретані, діоксані), але обидва не розчинні у воді (у молекулі H_2O немає органічного замісника). Поліаміди розчиняються в кислотах. Тут, крім наявності близьких за полярністю груп $-CONH-$ та $-COOH-$, з'являється можливість утворення водневого зв'язку між ними:

б) гнучкістю ланцюга полімеру – чим більша гнучкість, тим вище розчинність, тому що чим легше переміщуються сегменти, тим більша неупорядкованість системи (тим більша величина ΔS);

в) величиною молекулярної маси – чим більше молекулярна маса, тим нижче розчинність у тому самому розчиннику;

г) кристалічною структурою – чим вище ступінь кристалічності, тим гірше розчинність; кристалічні полімери гірше розчиняються, ніж аморфні;

д) наявністю поперечних зв'язків – розчиняються тільки лінійні або розгалужені полімери, але не зшиті. Зшиті полімери набухають і тим краще, чим менше частота зшиття;

ж) температурою – розчинність кристалічних і більшості аморфних полімерів зростає з температурою (підвищується кінетичний рух сегментів).

У деяких випадках, коли можливе утворення водневих зв'язків між полімером і розчинником, розчинність може зменшуватися зі зростанням температури (рвуться *H*-зв'язки). Для з'ясування розчинності полімеру в певних розчинниках необхідно вивчати фазові діаграми їхнього змішування (розчинення).

2. Їх висока в'язкість. В'язкість навіть розведених розчинів полімерів (приблизно 5 г/л) дуже висока, в 10 – 20 разів вище в'язкості розчинника. В'язкість концентрованих розчинів з об'ємною часткою полімеру вище 0,3 близька до в'язкості чистого полімеру ($\sim 10^{11}$ – 10^{14} пуаз). За фізико-механічними властивостями і структурою концентровані розчини близькі до чистих полімерів (до них відносяться й пластифіковані системи). У них є певні типи надмолекулярних структур. І чим гірше розчинник, тим краще впорядкованість розчину. В'язкість концентрованих розчинів в “поганих” розчинниках з часом зростає. Причиною цього є структурування розчину – драглеутворення, яке полягає в утворенні просторової сітки в результаті зшивання полімерних ланцюгів за рахунок утворення міжмолекулярних або водневих зв'язків між полярними групами молекул полімеру. В'язкість, обумовлена структуроутворенням, називається структурною, вона тим вище, чим гірше розчинник. Структурна в'язкість залежить від попереднього механічного впливу. Наприклад, в'язкість розчину желатину у воді різко зменшується після перемішування, тому що при цьому порушуються міжмолекулярні зв'язки між ланцюгами, які були причиною утворення сітки, а отже, і високої в'язкості.

5.2. Набухання

Набухання – це перша стадія розчинення полімерів і проявляється збільшенням його маси та об'єму за рахунок поглинання розчинника. Розрізняють два типи набухання:

– необмежене набухання, яке завершується повним розчиненням полімеру та утворенням молекулярного розчину. Так набухають більшість білків та полісахаридів, як наприклад, желатин, гіалуронова кислота, пектини та інші;

– обмежене набухання йде до певної межі і завершується утворенням драглів та гелів, що містять просторову сітку з ланцюгів полімеру, заповнену молекулами розчинника. При цьому утворюються дві співіснуючі фази. Одна фаза є розчином низькомолекулярної рідини в полімері, а друга – чистою низькомолекулярною рідиною. Ці фази розділені видимою поверхнею поділу і перебувають у рівновазі.

Набухання – характеризується ступенем набухання (α), який визначається за формулою:

$$\alpha = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \cdot 100\%$$

$$\alpha = \frac{V_1 - V_0}{V_0} \cdot 100\%$$

де m_1 , V_1 – маса й об'єм набухлого полімеру; m_0 , V_0 – маса й об'єм вихідного полімеру.

$\alpha < 0$ – має й негативні значення, якщо в процесі набухання відбувається вимивання різних речовин із полімеру (наповнювачів, барвників і інших речовин).

Об'єм деяких полімерів при набуханні може зростати до 10 разів, а при набуханні в обмеженому просторі створюється високий тиск (інколи сотні атмосфер).

Механізм процесу набухання полімерів має дві стадії:

I стадія – сольватація полімеру, яка полягає в зв'язуванні молекул розчинника з певними групами макромолекули. Ця стадія йде з виділенням тепла (екзотермічний процес);

II стадія – дифузійна, яка полягає в проникненні молекул розчинника між ланцюгами, полімеру та заповненні пустот. Саме в цій стадії збільшується об'єм та маса полімеру.

На процес набухання полімерів впливають різні фактори:

а) pH полімерів, оскільки концентрація іонів водню визначає ступінь іонізації заряджених груп в молекулі полімеру та їх здатність зв'язувати молекули води;

б) присутність електролітів, що утворюють великі гідратні оболонки (F^- , SO_4^{2-}) знижує ступінь набухання полімеру, оскільки вони відволікають молекули води на себе. В той же час іони, що можуть існувати в органічному середовищі (I^- , CNS^-) прискорюють набухання;

в) підвищення температури прискорює сольватацію полімеру і може викликати перехід обмеженого набухання до необмеженого [7].

5.3. Розбавлені розчини полімерів

Розбавлені розчини високомолекулярних сполук – це істинні, гомогенні розчини, які в разі граничного розбавлення підлягають загальним законам розбавлених розчинів. Ступінь зворотності, ступінь асоціації і величина макромолекул, а також взаємодії їх з розчинником виявляють сильний вплив на швидкість дифузії частин, в'язкість їх розчинів і на інші

властивості. В досить розбавлених розчинах середня відстань між макромолекулами настільки велика, що вони практично не взаємодіють між собою. Тому вивчення розчинів може дати цінні відомості про будову і властивості окремих макромолекул.

5.4. Концентровані розчини полімерів

Це розчини для яких характерна взаємодія між окремими макромолекулами (для них $C > 1/[\eta]$) згідно із Джорджем Феррі. Концентрованими є розчини відносна в'язкість яких ≤ 100 .

Полімери низької молекулярної маси з гнучкими макромолекулами утворюють концентровані розчини за концентрації 1 % і більше, а полімери з довгими жорсткими ланцюгами – вже за концентрації більше частки відсотка.

Внаслідок взаємодії макромолекул в концентрованих розчинах утворюються лабільні (рухливі) асоціати. Склад їх безперервно змінюється. Розмір асоціатів і тривалість їх життя залежить від температури, концентрації розчину, будови полімеру і розчинника.

При підвищенні температури збільшується сегментальна рухливість макромолекул, що сприяє розпаду асоціатів. І навпаки, внаслідок зниження температури або підвищення концентрації розчину збільшується тривалість життя і розміри асоціатів.

Середній період життя асоціатів високомолекулярних сполук більше, ніж період життя асоціатів низькомолекулярних речовин, тому що відрив і приєднання сегментів макромолекул відбувається повільніше, ніж у разі низькомолекулярних речовин.

У певних умовах можлива взаємодія між асоціатами і навіть, з'єднання їх між собою прохідними макромолекулами. Такими умовами є висока молекулярна маса або концентрація, низька температура, відсутність перемішування.

У результаті, в концентрованому розчині утворюється просторова сітка із взаємозв'язаних асоціатів.

Поява просторової сітки в концентрованих розчинах призводить до аномалії їх в'язкості, до перетворення рідких розчинів у твердий стан – студні або гелі. Отже, асоціати можна розглядати як зародки нової фази.

Наявність асоціатів викликає ще одну властивість розчинів полімерів, а саме: розчини полімерів здатні розсіювати світло. Ця властивість обумовлена неперервною зміною концентрації в мікрооб'ємах розчину внаслідок утворення і розпаду асоціатів.

Зміна концентрації, в свою чергу, приводить до відхилення показника заломлення від його середнього значення, що і є причиною розсіювання світла.

Розчини полімерів здатні також вибірково поглинати світлові промені. Це також має прикладне значення, тому що за ультрафіолетовими і інфрачервоними спектрами поглинання можна говорити про присутність в полімері певних атомних груп, спряжених подвійних зв'язків. А це допомагає встановити структуру макромолекул [4].

5.5. Драгли

Драгли – системи полімер - розчинник, що характеризуються великими зворотними деформаціями при практично повній відсутності в'язкої течії. Для цих систем іноді застосовують термін «гелі», який в колоїдній хімії позначає низькокоагульовані золі (рис. 34). І хоча історично термін «гель» вперше з'явився при дослідженні саме полімерної системи (водного розчину желатину), після розмежування колоїдної хімії і хімії полімерів у останній використовують термін «студні», або «драгли».

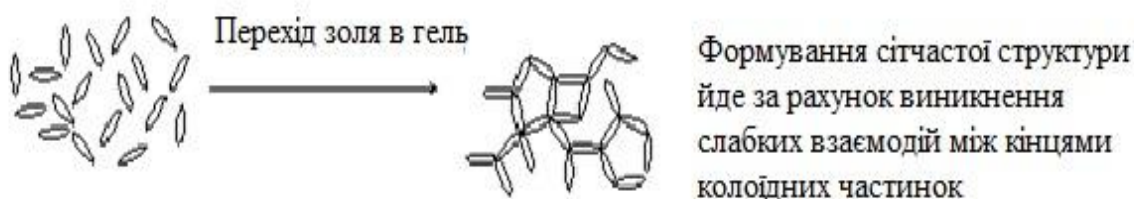


Рис. 34 – Схема золь-гель переходу.

Драгли відрізняються від в'язкотекучих розчинів полімерів, такої ж концентрації, структурними особливостями, які і призводять до того, що замість течії розвиваються оборотні деформації. Ці особливості структури різноманітні, що дозволяє провести класифікацію драглів за окремими типами.

До драглів першого типу відносяться сітчасті полімери, що набухли в розчинниках, наприклад, полістирол з поперечними дивінілбензольними «містками».

Їх зворотна деформація обумовлена ентропійним ефектом розпрямлення і відновлення згорнутої конформації ділянок макромолекулярних ланцюгів, що знаходяться між хімічними вузлами зшивання. Оскільки енергія хімічного зв'язку дуже велика, такі драгли

зворотно деформуються в широкому інтервалі температур, від точки кристалізації розчинника до початку термічного розпаду розчинника, або полімеру при високих температурах.

Різновидом драглів першого типу є системи, в яких стійкі контакти між макромолекулами забезпечуються локальною кристалізацією групи ланцюгів. Відрізки макромолекул між кристалічними «вузлами» здатні до таких же конформаційних перетворень під дією зовнішніх навантажень, як і хімічноштиті полімери, але верхня межа області зворотної деформації обмежується температурою плавлення кристалічних вузлів. Вище цієї температури драгли перетворюються у звичайний розчин полімеру. Прикладом драглю цього типу можуть служити розчини полівінілхлориду з невисоким ступенем кристалічності, обумовленої низькою синдіотактичністю макромолекул. Локальна кристалізація в цьому випадку відповідає за зворотну деформацію високопластифікованих виробів з полівінілхлориду. Аналогічні драгли часто утворюються з розчинів сополімерів, у яких в результаті неоднорідного розподілу сомономерів у ланцюзі виникає можливість локальної кристалізації послідовності однакових мономерів. Локальна кристалізація спостерігається і для полімерів, що утворюються при часткових полімераналогічних перетвореннях, наприклад, при неповному омиленні похідних целюлози.

Студнеподібний стан систем полімер-розчинник, схожий з описаним вище, виникає і в разі взаємодії з розчинником полімерів, що мають надвисоку молекулярну масу. Властивості сітки міжмолекулярних «зчеплень» (переплетінь) ланцюгів аналогічні властивостям сіток з хімічними або кристалізаційними вузлами. Навіть при тривалій дії в такій системі розвиваються великі, практично повністю зворотні деформації, хоча такий студнеподібний стан нестійкий через поступову перебудову міжмолекулярних контактів (зчеплень). Ці системи займають проміжне становище між драглями і пружнов'язкими розчинами полімерів.

Всі драгли першого типу можна умовно розглядати як однофазні системи, навіть у разі локальних кристалізаційних вузлів, кількість яких дуже мала в порівнянні зі всією масою полімеру.

Драгли другого типу відрізняються від драглів першого типу виразно вираженим двофазним станом. Вони виникають в результаті розпаду однофазних розчинів полімерів на дві фази, перша з яких, що містить велику кількість полімеру, утворює переважно безперервний каркас, а друга фаза з дуже низькою концентрацією полімеру включена в цей каркас у вигляді дисперсії. Властивості цієї системи визначаються каркасною полімерною фазою, яка в багатьох випадках наближається по властивостях до твердого

тіла і тому здатна до часткового пружного вигину. При цьому загальна відносно висока деформація системи складається з суми малих деформацій окремих елементів просторової сітки, що утворює цю структуру.

5.5.1. Властивості драглів

1. Тиксотропія. Багато драглів під впливом механічних дій (перемішування, струшування) можуть переходити в розчини, а потім після зупинення дії знову здрагльовуватися. Руйнування драглів і утворення їх знову називається *тиксотропією*. Як правило, тиксотропні перетворення можуть бути повторені з одними й тими ж драглями необмежену кількість разів. Таким чином, тиксотропію можна розглядати як зворотний ізотермічний процес драгли ↔ розчин. Тиксотропія є доказом того, що структуроутворення в таких системах відбувається за рахунок сил Ван-дер-Ваальса.

2. Синерезис. Свіжоприготовані драгли ВМР при стоянні часто зазнають зміни: об'єм їх зменшується, відбувається агрегація частинок, на поверхні драглів з'являються краплини рідини, розмір і число яких поступово збільшуються. В результаті утворюються дві макрофази – рідка і драглеподібна, яка зберігає форму посудини. Цей процес називається *синерезисом*. Рідка фаза, яка виділяється при синерезисі, не є чистим розчинником, а представляє собою розчин ВМР меншої концентрації.

Причиною синерезису є те, що при утворенні драглів система ще не досягла стану рівноваги і в ній продовжуються утворюватися нові зв'язки між макромолекулами. Синерезис розповсюджений у технологічних процесах виробництва промислових і особливо продовольчих товарів (наприклад, отримання сиру). Синерезис має місце у живих клітинах, чим пояснюється жорсткість і жилавість м'яса старих тварин.

Патологічні пухлини в організмі розглядаються як вияв синерезису. В фармації при виготовленні лікарських форм з використанням концентрованих розчинів ВМР слід враховувати можливість синерезису.

3. Дифузія. Дифузія низькомолекулярних речовин у розбавлених драглях (95–99% води) відбувається з такою ж швидкістю, як у воді, і підпорядковується закону Фіка. Для більшості концентрованих драглів на дифузію впливає ряд факторів, таких як: структура і концентрація драглів, ступінь дисперсності і природа частинок дифундуючої речовини.

Залежність швидкості дифузії від концентрації драглів пов'язана з тим, що при зростанні концентрації збільшується щільність структурної сітки, зменшуються розміри комірок, заповнених розчинником, отже утруднюється

проникнення через драгли дифундуючих частинок. Чим вищий ступінь дисперсності дифундуючих частинок, тим легше вони проникають через драгли. Вплив природи дифундуючої речовини на швидкість дифузії пов'язаний з можливістю адсорбційних процесів і хімічних реакцій у драглях.

Через наявність просторової сітки в драглях відсутнє перемішування.

Тому в них реагуючі речовини стикаються в результаті повільної дифузії і хімічні реакції мають свої особливості, зокрема, специфічно протікають реакції осадження.

Практичне значення студнеподібного стану дуже велике. Окрім випадку формування виробів з розчинів полімерів грає виключно важливу роль в процесах переробки харчових продуктів, зокрема для надання готовим продуктам кінцевої форми. У біології студнеподібний стан складає основу процесів перетворення в організмах. Багато складових частин організмів знаходяться в стані рухомої рівноваги з водним середовищем, і їх поведінка підкоряється закономірностям, типовим для драглів [3].

5.6. В'язкість розчинів полімерів

Одна із важливих особливостей розчинів полімерів полягає в тому, що їх в'язкість значно більша за в'язкість розчинів низькомолекулярних речовин. Навіть їх розбавлені розчини малотекучі в порівнянні з чистим розчинником.

В'язкість – це внутрішнє тертя рідин, або здатність текучих тіл чинити опір переміщенню однієї їх частини щодо іншої. Розчини ВМС мають аномально високу в'язкість порівняно з розчинами електролітів та навіть колоїдних систем. Так вже при масовій частці полімеру 0,05% його розчин має значно більшу в'язкість, ніж вода. Підвищена в'язкість розчинів ВМС обумовлена, як взаємодією ланцюгів полімеру між собою, так і взаємодією з молекулами води. Молекули ВМС мають великі розміри, переплітаються між собою, їх полярні групи утворюють великі гідратні оболонки. Колоїдні розчини також мають більшу в'язкість, ніж справжні розчини, хоча вони і поступаються в'язкості розчинів ВМС.

За величиною в'язкості розчинів ВМС можна вирахувати середню молекулярну масу полімеру.

Розчини ВМР з анізотричними частинками не підпорядковуються основним законам в'язкої течії (законам Ньютона і Пуазейля), виявляючи так звану *аномальну в'язкість*. В'язкість їх завжди дуже велика і залежить від діючої сили. При цьому в'язкість розчину зменшується зі збільшенням тиску,

під яким відбувається течія рідини. У розбавлених розчинах падіння в'язкості з ростом тиску пов'язане з формою макромолекул. Довгі макромолекули можуть чинити різний опір потоку в залежності від того, як вони розміщені. Якщо вони розміщені перпендикулярно потоку, то ефект опору найбільший, якщо вздовж потоку – опір найменший. Із збільшенням тиску швидкість течії розчину збільшується, макромолекули орієнтуються за напрямком потоку і в'язкість розчину зменшується.

В більш концентрованих розчинах полімерів під дією міжмолекулярних сил зчеплення утворюються просторові структурні сітки, які збільшують в'язкість розчину. При підвищенні тиску структурні сітки руйнуються і в'язкість розчинів падає, доки вся структура не зруйнується. Після цього розчин тече, підпорядковуючись законам Ньютона і Пуазейля. Отже, концентровані розчини ВМР мають *структурну* в'язкість.

Для розбавлених розчинів полімерів розрізняють абсолютну, відносну, приведену та характеристичну в'язкість.

Коефіцієнт в'язкості η таких розчинів визначають у капілярних віскозиметрах і розраховують по рівнянню Пуазейля (5.1). Об'єм кульки V , у якому міститься розчин, довжина капіляра L та радіус капіляра R мають бути точно виміряні.

$$\eta = \frac{\pi \cdot \Delta P \cdot R^4}{8 \cdot L \cdot V} \cdot \tau \quad (5.1)$$

де ΔP – різниця тисків на кінцях капіляра; τ – час витікання, що визначається у досліді, с.

Якщо рідина витікає із капіляра під дією власної ваги, то

$$\Delta P = gHd \quad (5.2)$$

де g – прискорення вільного падіння, Н/кг; H – різниця рівнів рідини в колінах приладу, см; d – густина рідини, г/см³.

Підставляючи значення ΔP із рівняння (5.1) в рівняння (5.2), отримаємо

$$\eta = \frac{\pi \cdot g \cdot H \cdot d \cdot R^4}{8 \cdot L \cdot V} \cdot \tau \quad (5.3)$$

В міру витікання рідини вага її стовпчика змінюється, тобто величина H є змінною. Тому для отримання точних даних використовують спеціально сконструйовані віскозиметри, в яких рівень рідини в капілярах підтримується постійним. При підстановці усіх величин в рівняння (5.3) отримують *абсолютне значення коефіцієнта в'язкості* рідини або розчину.

При дослідженні розбавлених розчинів полімерів часто користуються не абсолютним значенням коефіцієнта в'язкості, а так званою *відносною в'язкістю* розчину, тобто відношенням в'язкості розчину до в'язкості чистого розчинника

$$\eta_{від} = \eta_{р-н} / \eta_{р-ник}$$

Для визначення відносної в'язкості вимірюють час витікання розчину та розчинника в одному і тому ж віскозиметрі, вважаючи, що густини розбавленого розчину і чистого розчинника рівні ($d = d_0$). Тоді

$$\eta_{від} = \tau / \tau_0 .$$

Визначення часу витікання розчину τ та розчинника τ_0 проводять при суворо фіксованій температурі, так як в'язкість залежить від температури. При цьому слід пам'ятати, що закон Пуазейля справедливий тільки при ламінарній течії, для підтримання якої необхідно дотримуватись певного співвідношення між в'язкістю рідини, радіусом капіляра та швидкістю течії. Рекомендується підбирати віскозиметри з такими капілярами, щоб час витікання в них чистого розчинника складав не менше 80...120 с.

При визначенні в'язкості слід враховувати, що рівновага у розчинах полімерів досягається дуже повільно. Розчини можна готувати або зберігати при температурах, відмінних від тих, при яких змінюється в'язкість. При зміні температури структура розчину теж змінюється, і, відповідно, змінюється в'язкість, що проявляється в різному часі витікання. Щоб отримати точні значення в'язкості, необхідно витримати розчини при заданій температурі в термостаті протягом деякого визначеного часу, необхідного для встановлення рівноваги в розчині. *Істинні значення в'язкості* – це значення, що не змінюються з часом.

В'язкість навіть розбавлених розчинів полімерів може залежати від прикладеної напруги зсуву або градієнта швидкості. Отже, розбавлені розчини полімерів можуть поводити себе як неньютонівські рідини. При цьому у більшості випадків вдається отримати повну криву течії (рис. 35), тобто значення найбільшої, ефективної і найменшої неньютонівської в'язкості. Для характеристики розбавлених розчинів полімерів необхідно володіти значеннями найбільшої неньютонівської в'язкості. Тому, якщо верхню ділянку кривої течії отримати не вдається (крива 2 на рис. 35), то екстраполюють криві залежностей $\lg \eta = f(\gamma)$ або $\lg \eta = f(\sigma_m)$ до нульової швидкості або до нульової напруги зсуву.

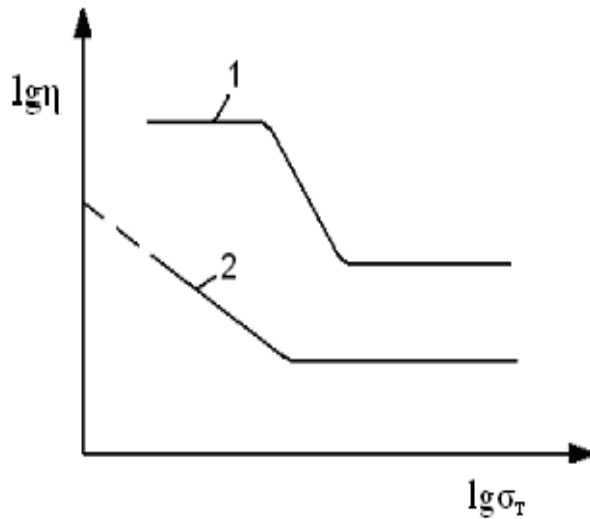


Рис. 35 – Повна (1) та неповна(2) криві течії розбавлених розчинів.

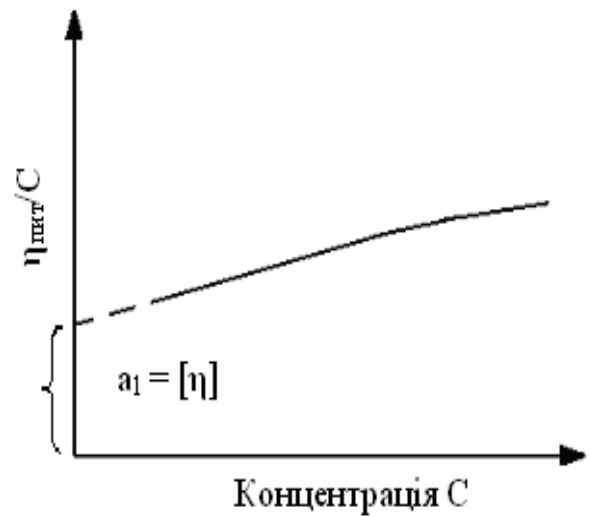


Рис. 36 – Залежність приведеної в'язкості розбавленого розчину полімеру від концентрації.

Питоною в'язкістю розчину називається приріст в'язкості, спричинений додаванням до розчинника полімеру, віднесений до в'язкості чистого розчинника

$$\eta_{\text{пит}} = \frac{\eta_{\text{р-н}} - \eta_{\text{р-ник}}}{\eta_{\text{р-ник}}}$$

Приведена в'язкість – це відношення питомої в'язкості до концентрації

$$\eta_{\text{прив}} = \eta_{\text{пит}}/c$$

Зі збільшенням концентрації відносна, питома та приведена в'язкості навіть розбавлених розчинів зростають [11].

Зміна приведеної в'язкості в залежності від концентрації в розбавлених розчинах ($C < 1$ г/100мл) виражається прямою лінією (рис. 36), що описується рівнянням

$$\eta_{\text{пит}}/C = a_1 - a_2 C, \quad (5.4)$$

де a_1 – відрізок, що відтинається прямою на осі ординат; a_2 – тангенс кута нахилу прямої.

Величина відрізка, що відтинається прямою на осі ординат, є граничним значенням приведеної в'язкості. Ця величина не залежить від концентрації розчину і називається *характеристичною в'язкістю* $[\eta]$

$$\eta_{sp}^- = \left(\lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{num}}{C} \right) \quad (5.5)$$

Підставляючи вираз (5.5) в рівняння (5.4), отримуємо

$$\eta_{num}/C = [\eta] + a_2 C.$$

Концентрацію розбавлених розчинів виражають в г/100 мл. Оскільки η_{num} – величина безрозмірна, то згідно з рівнянням (5.5) характеристична в'язкість має розмірність, обернену до концентрації, і виражається в мл/г.

Контрольні запитання та завдання

1. Практичне значення розчинів полімерів.
2. Дайте визначення поняттю «розчинення».
3. Види розчинів полімерів.
4. Які умови утворення істинних та колоїдних розчинів полімерів?
5. Властивості розчинів полімерів, їх подібність і відмінність з колоїдними системами.
6. Відмінність в механізмі розчинення полімерів та низькомолекулярних речовин.
7. Характерні ознаки істинних розчинів полімерів.
8. Охарактеризуйте поняття «набухання».
9. Фактори, що визначають розчинність полімерів.
10. Особливості властивостей істинних розчинів полімерів.
11. Якою величиною характеризується ступінь набухання полімеру, як вона визначається?
12. Механізм процесу набухання.
13. Фактори, що впливають на процес набухання полімерів.
14. Розбавлені розчини високомолекулярних сполук.
15. Характеристика концентрованих розчинів полімерів.
16. Відмінність драглів від в'язкотекучих розчинів полімерів однакової концентрації.
17. Класифікація драглів. Характеристика драглів першого та другого типу. Характерні особливості драглів.
18. Що таке в'язкість розчинів та її види?
19. Методи визначення в'язкості. Фактори, що впливають на в'язкість розчинів полімерів.

ТЕМА 6. ПЛАСТИФІКАЦІЯ ПОЛІМЕРІВ

6.1. Суть процесу пластифікації

Пластифікація один із способів модифікації полімерів, що дозволяє одержати полімери з певним комплексом властивостей. Введенні в полімер пластифікатори впливають на всі його фізико-механічні властивості – міцність, еластичність, крихкість, діелектричні властивості, температуру склування і текучості та інші.

При виробництві полімерних виробів необхідно тимчасово послабити дію міжмолекулярних взаємодій, дати можливість молекулам переміщатись одна відносно одної, надати полімеру текучості. Зазвичай це досягається нагріванням полімеру до температури, яка перевищує T_g (може бути вище за температуру розкладання полімеру). Крім того, багато полімерів, які широко застосовуються в техніці, такі як: полівінілхлорид, нітроцелюлоза і полістирол, занадто крихкі для переробки їх у вироби. Існують еластомери, що є м'якими, гнучкими і міцними при кімнатній температурі, але стають крихкими і ламкими при сильному охолодженні, тобто мають низьку морозостійкість. Для успішного формування виробів із таких полімерів необхідно штучно знизити T_g . А для розширення температурної ділянки їх експлуатації – збільшити інтервал $T_g - T_c$, тобто ділянку високоеластичної деформації, або хоча б знизити температуру склування. Це досягають за допомогою пластифікації, під якою зазвичай розуміють підвищення високоеластичних і в'язкотекучих властивостей з одночасним зменшенням крихкості.

Пластифікація – це введення у полімер речовин – пластифікаторів, які підвищують еластичність або пластичність матеріалів у процесі їх експлуатації або переробки у виріб.

Пластифікація частіше всього здійснюється введенням у полімер пластифікаторів – низькомолекулярних речовин, які здатні частково або необмежено змішуватися з полімером. Щодо цього пластифікатори нічим не відрізняються від звичайних розчинників. Але в техніці, щоб під час переробки й експлуатації полімеру не втрачалися властивості, здобуті при пластифікації, використовуються лише нелеткі висококиплячі речовини.

Сутність пластифікації полягає у зміні в'язкості системи, збільшенні гнучкості макромолекул і рухомості надмолекулярних структур за рахунок зменшення міжмолекулярної взаємодії ланцюгів і збільшення вільного об'єму полімеру (порожнин). У полімері змінюються усі його фізико – хімічні властивості:

- знижується міцність, підвищується температура крихкості $T_{кр}$;

- знижується температура склування T_c і температура текучості T_T , так як зростають високоеластичні та пластичні властивості;
- змінюється інтервал високоеластичного стану ($T_c - T_T$), а іноді він зникає, коли $T_c = T_T$ (при високій концентрації пластифікаторів).

Існує кілька методів пластифікації:

1. Зовнішня (первинна) пластифікація – пластифікація речовинами, які хімічно не зв'язуються з полімером і можуть видалятися шляхом випаровування, екстракції і так далі.

2. Внутрішня (вторинна) пластифікація – пластифікація речовинами, які хімічно зв'язуються з полімером, в результаті чого властивості пластифікованих матеріалів стабільні в часі.

Зовнішня пластифікація, в свою чергу, поділяється на структурну і молекулярну. Молекулярний пластифікатор – пластифікатор першого роду – термодинамічно сумісний з полімером і діє подібно розчиннику. Структурний пластифікатор – пластифікатор другого роду – термодинамічно несумісними з полімером і діє на рівні великих надмолекулярних структур.

6.2. Термодинамічний аспект пластифікації

Система «Полімер – Пластифікатор» розглядається в термодинаміці як система «Полімер – Розчинник», в якій пластифікатор грає роль розчинника, відрізняється головним чином меншою летючістю.

Пластифікаторами, як правило, є малолеткі рідини з високою температурою кипіння $T_{кип}$ (ефіри фталевої, себацінової кислот, кам'яновугільна смола, мазут, гудрон) або тверді речовини з невисокою температурою розм'якшення, наприклад нижчі гомологи полімерів. Вони не повинні випаровуватися ні у процесі переробки полімеру, ні під час його експлуатації.

Неодмінною умовою пластифікації є *термодинамічна сумісність* пластифікатору з полімером, тобто утворення істинного розчину пластифікатору у полімері. Сумісність полімеру з пластифікатором залежить від багатьох факторів, серед яких природа полімеру і пластифікатору, їх співвідношення в суміші, температура, тиск, присутність сторонніх речовин та інші. Пластифіковані системи представляють собою концентровані розчини пластифікатора у полімері і наділені усіма властивостями таких розчинів.

Сумісність, як і розчинність полімеру, визначається перед усім подібністю хімічної природи полімеру і пластифікатору: будовою, полярністю, величиною міжмолекулярної взаємодії між ними, гнучкістю молекул обох компонентів. Підбір пластифікаторів проводять, як і підбір розчинників по принципу «подібне» пластифікує «подібне». Наприклад, пластифікатором для полістиролу є ароматичні молекули дибутилфталата, для поліпропілену – н-гексан (аліфатична будова ланцюгів полімеру і пластифікатора).

Найбільш наочно про сумісність можна судити по діаграмах фазового стану в координатах «Температура – склад». Типовий вид діаграм (рис. 37).

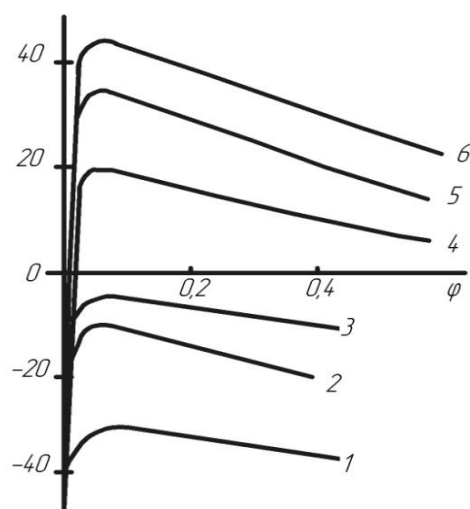


Рис. 37 – Фазові діаграми систем полістирол – фталати:

- 1 – диметилфталат;
- 2 – дибутилфталат;
- 3 – дигексилфталат;
- 4 – диоктилфталат;
- 5 – динонилфталат;
- 6 – дидецилфталат.

Це діаграми з верхньою критичною температурою розчинення (ВКТР). При температурах $T > T_{кр}$ при будь-якому складі суміші полімер і пластифікатор утворюють однофазний стійкий розчин. При температурах $T < T_{кр}$ в певній області складів суміш розпадається на дві фази, одна з яких представляє собою практично чистий пластифікатор, інша – концентрований розчин полімеру в пластифікаторі.

Фазові діаграми мають велике практичне значення, оскільки дозволяють при будь-якій температурі і будь-якому складі суміші визначити буде утворюватися стійка система чи відбудеться фазове розділення. Поділ може проявитися через «випотівання» крапель пластифікатора на поверхню полімеру, помутніння матеріалу. А якщо пластифікатор закристалізований, то і в його викристалізації і руйнуванні матеріалу.

6.3. Механізми та ефективність пластифікуючої дії

У тому випадку, якщо пластифікатор термодинамічно сумісний з полімером, механізм пластифікуючої дії носить назву

внутрішньоструктурна пластифікація (внутрішньопачечна або внутрішньомолекулярна) і її можна описати наступним чином:

– молекули пластифікатору, маючи високу спорідненість до полімеру, поступово проникають всередину будь-яких структурних утворень, поступово руйнуючи їх і, розподіляючись серед макромолекул полімеру, послаблюють взаємодію останніх між собою. Якщо полімер і пластифікатор неполярні, то цей процес має ентропійну природу, тобто пластифікатор діє як простий розчинник. Якщо полімер і пластифікатор полярні, то відбувається взаємодія між полярними групами (сольватація), внаслідок чого взаємодія між макромолекулами зменшується. В цьому випадку цей процес носить енергетичний характер.

Внаслідок зменшення міжмолекулярної взаємодії підвищується кінетична гнучкість ланцюгів полімеру, збільшується вільний об'єм. У результаті знижується температура склування полімеру, розширюється області високоеластичного стану, еластичність (здатність до великих оборотних деформацій) зберігається при більш низьких температурах, падають міцність матеріалу і модуль пружності.

Вперше теоретичний розгляд процесу молекулярної пластифікації було проведено Журковим. Він розглядав процес пластифікації полімерів, що мають полярні групи, полярними пластифікаторами. Відомо, що полярні полімери мають досить високі температури склування саме за рахунок реалізації сильної міжмолекулярної взаємодії між ланцюгами полімеру з полярними групами, що призводить до сильного обмеження рухливості ланцюгів, підвищення їх жорсткості. Як зазначено вище, молекули пластифікатору, проникають в міжмолекулярний простір і сольватують полярні групи полімеру (рис. 38), тим самим перешкоджають їх взаємодії один з одним і тим самим збільшують їх рухливість. Очевидно, що в такому випадку, чим більше молей пластифікатора буде введено в полімер, тим менше залишиться полярних груп полімеру, здатних до міжмолекулярної взаємодії, тим сильніше знизиться температура склування.

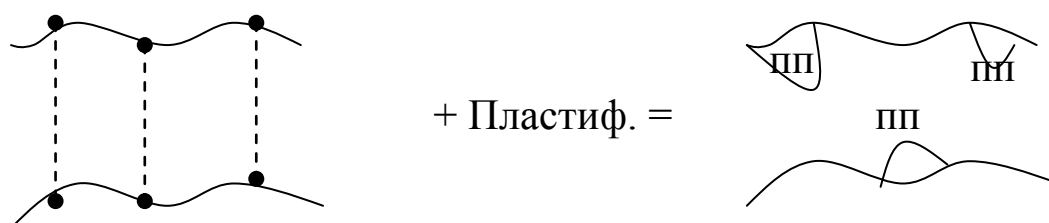


Рис. 38 – Схематичне зображення принципу дії молекулярної пластифікації.

Звідси можна записати:

$$\Delta T_c = k \cdot n,$$

де ΔT_c – різниця між T_c пластифікованого і неластифікованого полімеру, що характеризує ефективність пластифікуючої дії, k – коефіцієнт пропорційності, n – число молів пластифікатора.

Це рівняння називають правилом Журкова або правилом мольних концентрацій, воно не завжди виконується на практиці, оскільки ефективність пластифікуючої дії залежить також від розміру і форми молекул пластифікатора, особливо якщо мова йде про неполярні або малополярні полімери і пластифікатори.

Для пластифікації неполярних і малополярних полімерів Каргіним та Малинським було запропоновано інший вираз:

$$\Delta T_c = k \cdot \varphi,$$

де k – коефіцієнт пропорційності, φ – об'ємний вміст пластифікатору.

Це рівняння отримало назву правила об'ємних концентрацій. Така залежність пов'язана з тим, що у разі неполярних полімерів і пластифікаторів основну роль грають не енергетичні фактори (взаємодія між полярними групами), а ентропійні фактори: чим більший об'єм займають молекули низькомолекулярної речовини в системі «Полімер – Пластифікатор», тим більше рухливість полімерних ланцюгів, тим нижче буде температура склування. Правило об'ємних концентрацій теж виконується не завжди.

У тому випадку, коли пластифікатор термодинамічно не сумісний з полімером (на фазовій діаграмі спостерігається дуже вузька область сумісності або її немає зовсім при реальних температурах) (рис. 39), то пластифікація називається міжструктурною і механізм пластифікуючої дії міжструктурним або міжмолекулярним. Молекули пластифікатора, мають малу спорідненість до полімеру, не проникають в міжмолекулярний простір, а потрапляють лише в міжструктурний простір. Причому це не надмолекулярні структури, що мають флуктуаційний характер (асоціати), а макроскопічні структурні одиниці, наприклад, окремі кристалічні області. В такому випадку молекули пластифікатору адсорбуються на міжструктурний поверхні розділу, утворюючи мономолекулярні шари, відіграють роль своєрідного «мастила» між структурними елементами.

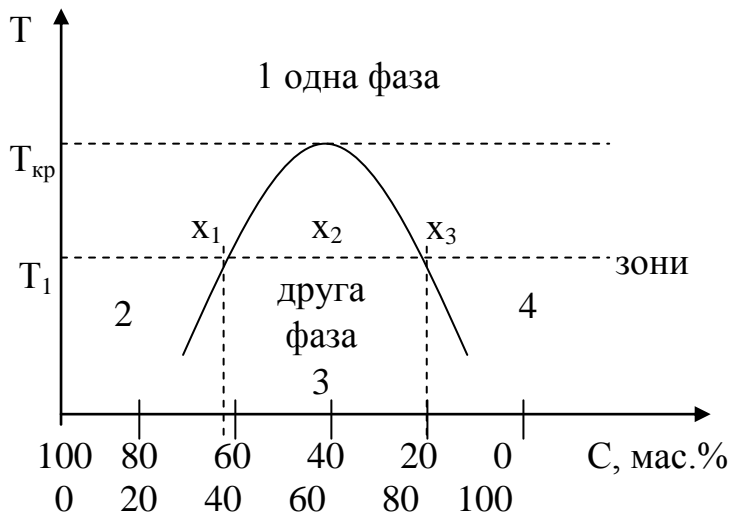


Рис. 39 – Діаграма фазового стану полімеру й пластифікатору

На даній діаграмі слід зазначити 4 зони для температури:

1 зона – вище $T_{кр}$ зона необмеженого змішування полімеру й пластифікатору.

2, 4 зони для T_1 – це зони обмеженого змішування полімеру й пластифікатору. Тільки при концентрації X_1 і X_3 спостерігається спорідненість між пластифікатором і полімером, їх взаємодія.

3 зона – зона повного не змішання полімеру й пластифікатору. При концентрації в області 3 пластифікатор впливає на поверхню полімеру, що загрожує значному зниженню якості одержаних виробів, навіть при 100%-ій спорідненості.

Внаслідок цього рухливість структурних елементів збільшується, змінюються деформаційні властивості матеріалу: підвищуються міцність і модуль пружності за рахунок орієнтації надмолекулярних структур під дією навантаження вздовж осі дії сили.

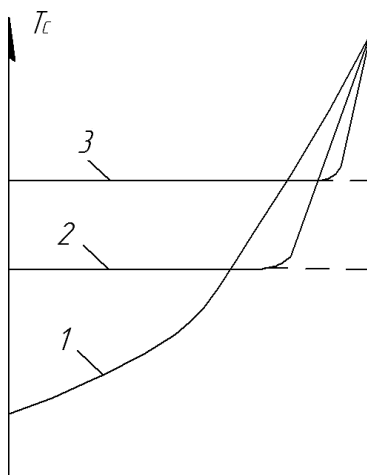


Рис. 40 – Зміна T_g при молекулярній (1) і структурній (2, 3) пластифікації

Відмінність цих двох механізмів наочно відображають залежності температури склування пластифікованого полімеру від вмісту пластифікатору (рис. 40). В першому випадку температура склування монотонно знижується аж до температури склування самого пластифікатора. У другому випадку відбувається різке падіння температури склування полімеру при введенні в нього частини відсотка структурного пластифікатора, а потім T_c перестає змінюватися, оскільки збільшення товщини шару мастила не впливає на рухливість структур.

Структурні та молекулярні пластифікатори – це різні речовини. До структурних відносяться рицинова олія, хлорпарафін та інші. До молекулярних – фталати, фосфати, себацинати, олігоефіри та інші [12].

6.4. Фактори, що впливають на ефективність пластифікуючої дії і вимоги до пластифікаторів

Основними факторами, що впливають на ефективність пластифікуючої дії, є хімічна будова полімеру і пластифікатора, їх термодинамічна сумісність, обсяг і форма молекул пластифікатора, їх здатність до конформаційних перетворень (гнучкість).

Так, вплив природи полімеру проявляється наступним чином: чим більш жорсткий ланцюг полімеру тим ефективність пластифікатора (ΔT_c) більша. У полімерів з високою жорсткістю ланцюгів (наприклад, похідні целюлози), температура склування яких лежить в області дуже високих температур і навіть вище температури термічного розкладання, введення 30 – 40% мас. пластифікатора може призвести до зниження T_c на 100 – 120 °С. У той же час у каучуків – гнучколанцюгових полімерів – T_c яких і так низька (до – 70 °С), введення пластифікатора може призвести лише до невеликого зниження T_c на 10 – 20 °С.

Аналіз впливу цього та інших факторів, а також особливості переробки і експлуатації полімерних пластифікованих матеріалів дозволяють сформулювати основні вимоги, що висувуються до пластифікаторів:

- Молекули пластифікатора повинні мати оптимальні розміри, що забезпечують, з одного боку, їх проникнення в міжмолекулярний простір полімеру і зниження температури склування, а з іншого боку, високу температуру кипіння і низьку летючість.
- Оптимальною формою молекул пластифікатора є подовжена.
- Молекули пластифікатора повинні бути здатні до конформаційних перетворень.

- Внутрішньомолекулярний пластифікатор повинен бути сумісний з полімером в широкому діапазоні температур переробки, зберігання та експлуатації.

- Пластифікатор повинен володіти високою морозостійкістю, тобто не кристалізуватися в діапазоні температур переробки, зберігання та експлуатації.

- Пластифікатор повинен мати по можливості низьку в'язкість, що забезпечить зниження в'язкості полімерного матеріалу при його переробці.

- Пластифікатор повинен бути нетоксичним або низькотоксичним.

- Пластифікатор повинен бути хімічно сумісний з іншими компонентами полімерного матеріалу (не прискорювати розкладання компонентів).

- Спеціальні вимоги до пластифікаторів, пов'язані з особливостями використання полімерного матеріалу, можуть бути дуже різними, наприклад, при експлуатації полімерного матеріалу у водному середовищі пластифікатор очевидно не повинен розчинятися у воді; до нітрогліцерину – пластифікатор нітрату целюлози у складі порошку – повинен не лише знижувати T_c композиції, але і енергетичні вимоги [12].

Контрольні запитання та завдання

1. З якою метою застосовується пластифікація? У чому полягає її суть?
2. Методи пластифікації.
3. Вимоги, що висуваються до пластифікаторів.
4. Діаграма фазового стану «Температура – склад», її призначення.
5. Механізм пластифікуючої дії.
6. Методи визначення ефективності пластифікатора.
7. Сформулюйте правила Журкова та Каргіна-Малінського і поясніть їх.
8. Влив пластифікатора на зміну температури склування полімерів при різних механізмах пластифікації. Зобразити графічно.
9. Фактори, що впливають на ефективність пластикуючої дії.

ТЕМА 7. ХІМІЧНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ПОЛІМЕРІВ

Хімічні перетворення макромолекул використовуються для отримання нових полімерів та модифікації властивостей готових полімерів. Такі перетворення можуть здійснюватися як цілеспрямовано, так і спонтанно в процесі синтезу, перероблення та експлуатації полімерів під дією світла, кисню повітря, тепла і механічних впливів. Основними різновидами хімічних перетворень полімерів є:

- 1) реакції, що протікають без зміни ступеня полімеризації (внутрішньомолекулярні і полімераналогічні перетворення);
- 2) реакції, що приводять до збільшення ступеня полімеризації (зшивання і отвердження полімерів, отримання блок- і привитих сополімерів);
- 3) реакції, що приводять до зменшення ступеня полімеризації (деструкція полімерів).

7.1. Особливості хімічних реакцій полімерів

Хімічні реакції полімерів не відрізняються від класичних органічних реакцій, однак внаслідок великих розмірів макромолекул і складності їх будови реакції полімерів мають специфічні особливості. Основними відмінностями реакцій полімерів від реакцій низькомолекулярних сполук є:

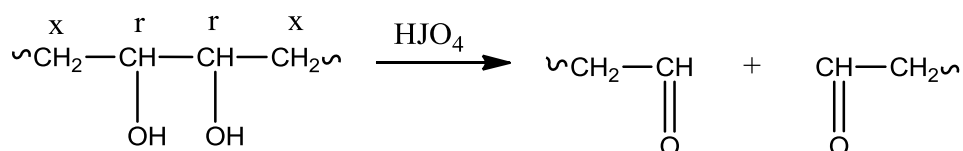
- для полімерів можливі реакції, не властиві низькомолекулярним сполукам, наприклад, деполімеризація. Деполімеризація – це послідовне відщеплення від ланцюга ланок мономеру;
- на відміну від реакцій низькомолекулярних сполук, коли кінцеві і проміжні продукти реакцій можна відділити від вихідних сполук, у разі реакцій полімерів кінцеві та проміжні продукти входять до складу однієї і тієї ж макромолекули і їх неможливо розділити. Наприклад, при етерифікації низькомолекулярного спирту на кожній стадії реакції в системі знаходяться спирт, кислота, складний ефір і вода, які можуть бути розділені. При етерифікації полівінілового спирту проміжними продуктами реакції є сополімери, що містять гідроксильні і складноефірні групи, які неможливо розділити.

Реакційна здатність функціональних груп макромолекул відрізняється від реакційної здатності низькомолекулярних сполук. Причиною є ланцюгова природа полімеру, коли «принцип рівної реакційної здатності» Флорі не дотримується. Застаріле уявлення, що реакційна здатність функціональних груп не повинна залежати від довжини полімерного ланцюга. Основними особливостями в хімічній поведінці полімерів у порівнянні з

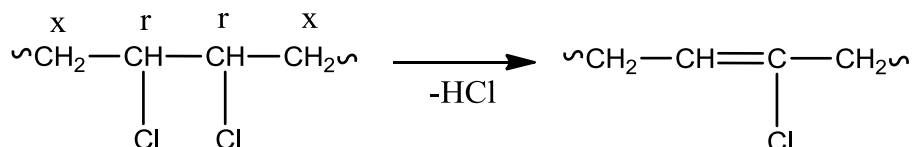
низькомолекулярними аналогами є конфігураційний, конформаційний, концентраційний, надмолекулярний, електростатичний ефекти і «ефект сусіда».

Конфігураційний ефект – це відмінність у оточенні функціональних груп полімеру на початку і в кінці реакції, яка впливає на напрямок і завершеність реакції, на кінетику і механізм реакції. На реакційну здатність полімерів при хімічних перетворення істотний вплив здійснює стереоізомерія ланцюга. Наприклад, *цис*-ізомер – натуральний каучук відрізняється при хімічних перетвореннях від *транс*-ізомеру – гутаперчі.

Розташування функціональних груп по довжині ланцюга також впливає на їх хімічні властивості. Наприклад, макромолекули ПВС «нормальної» будови (з'єднання ланок за типом «голова до хвоста») не піддаються деструкції під дією кисню і йодної кислоти (HJO₄), а макромолекули ПВС аномальної будови (з'єднання ланок по типу «голова до голови») легко деструктують.



Інший приклад, при розташуванні ланок у ланцюзі ПВХ по типу «голова до хвоста» дегідрохлорування і термічний розпад макромолекул протікає повільно, а при розташуванні ланок у ланцюзі по типу «голова до голови» реакція протікає швидко.



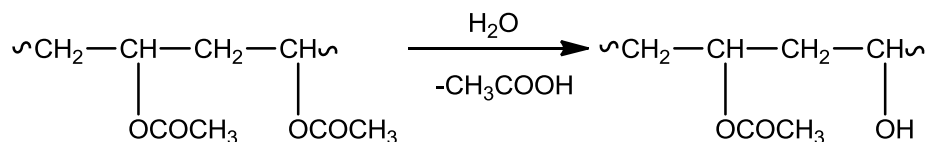
Ефект – сусіда. У полімерах зміна реакційної здатності функціональних груп або ланок під впливом групи, що вже прореагувала, розташованої по сусідству з даною називається «ефектом сусіда». Вплив «сусідів» викликає зміну швидкості і механізму реакцій в полімерах. При цьому швидкість реакції може підвищуватися в 10³–10⁴ рази. Разом з прискорюючою дією «сусіди» можуть здійснювати і вплив, що інгібує, швидкість реакції. Наприклад, лужний гідроліз поліакриламідру не проходить до кінця через блокування *H*-зв'язків амідної групи двома карбоксилатними групами.

Конформаційний ефект. Розрізняють два основні типи конформаційних ефектів в хімічних реакціях полімерів:

а) *ефекти першого типу* обумовлені необхідністю зближення віддалених уздовж ланцюга функціональних груп для здійснення реакції між ними. Такі

ефекти здатні змінювати швидкість реакції в $10^4 - 10^6$ разів і виявляються при хімічних взаємодіях ферментів;

б) *ефекти другого типу* пов'язані зі зміною конформації ланцюгів в ході хімічного перетворення. При цьому може змінюватися доступність реагенту до функціональних груп макромолекули. Наприклад, реакція гідролізу ПВА прискорюється за рахунок розгортання ланцюга в ході реакції.



Концентраційний ефект. Зміна локальної концентрації реагуючих груп близько макромолекули, в порівнянні з середньою їх концентрацією в розчин, і може змінювати швидкість реакції. Наприклад, при заміні низькомолекулярного каталізатора – толуолсульфокислоти на високомолекулярний каталізатор – полістиролсульфокислоту швидкість реакції гідролізу етилацетату істотно зростає.

Надмолекулярний ефект. В полімерах в результаті міжмолекулярних взаємодій макромолекули вступають у взаємодію один з одним і утворюють агрегати різного ступеня складності і з різним часом життя. В ряді випадків окремі макромолекули поєднуються в асоціати, вторинні – в утворення третього порядку. Надмолекулярною структурою називається фізична структура полімерів, обумовлена різними видами упорядкування у взаємному розташуванні макромолекул. Наявність надмолекулярних утворень призводить до зменшення швидкості дифузії низькомолекулярного реагенту до функціональних груп полімеру. Наприклад, реакція функціональних груп целюлози залежить від попередньої її обробки – «активації». Гідрообробка целюлози призводить до набухання її в воді, що підвищує доступність гідроксильних груп полімеру для здійснення подальшої реакції ацетилювання або нітрування. У розглянутому випадку гідрообробка руйнує надмолекулярну структуру целюлози.

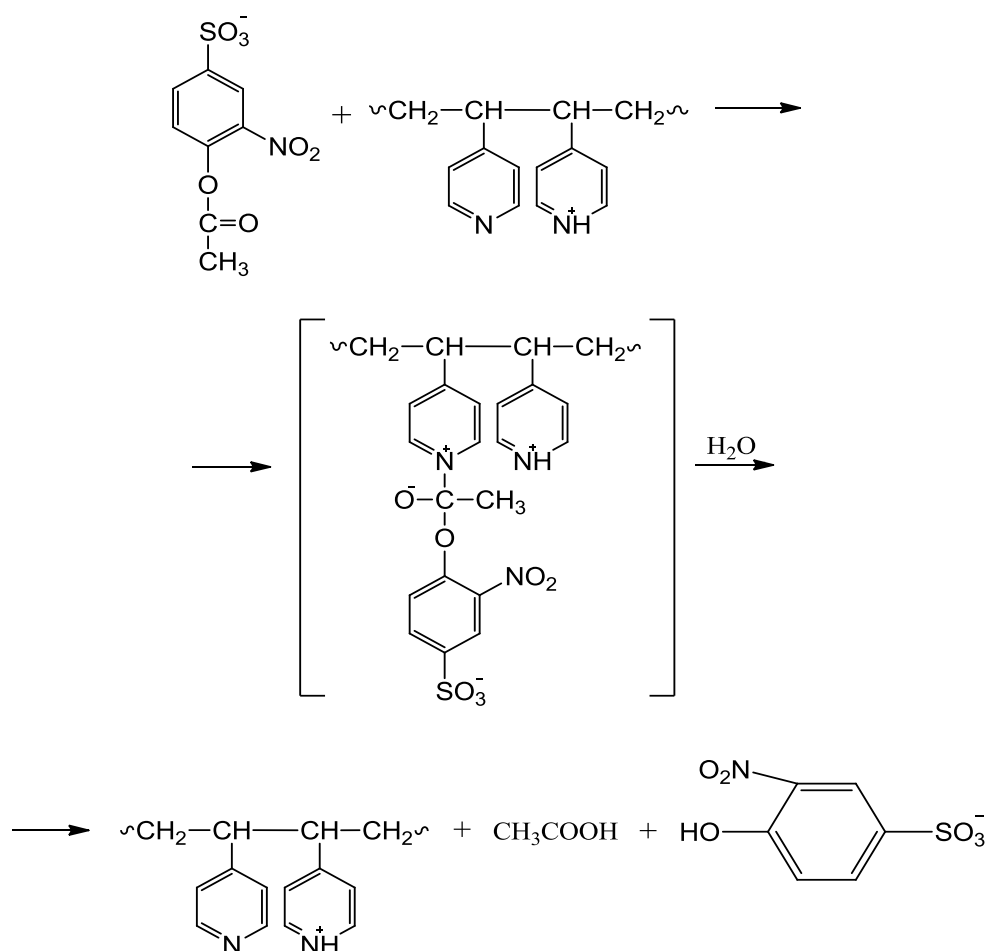
В якості прикладу впливу надмолекулярних утворень на хімічні властивості можна навести реакцію хлорування ПЕ. Реакція переважно йде в аморфних областях полімеру і протікає більш швидше, ніж у кристалічних областях.

Інша реакція – термоокислювальна деструкція ПП також переважно йде в аморфних областях полімеру, ніж у кристалічних. В аморфних областях більш рихла упаковка макромолекул порівняно з кристалічними областями. При цьому в аморфних областях доступність функціональних груп або їх ланок для

реакції з низькомолекулярними реагентами більше, ніж у кристалічних областях.

Електростатичний ефект. Такі ефекти проявляються при взаємодії зарядженої макромолекули з зарядженим низькомолекулярним реагентом.

Швидкість реакції зростає при взаємодії різнойменно заряджених реагентів і зменшується для однойменно заряджених реагентів. Прикладом впливу електростатичного ефекту на швидкість реакції є гідроліз 3-нітро-4-ацетоксибензолсульфоната під дією каталізатора полі-4-вінілпіридину:



У наведеній реакції електростатичне тяжіння від'ємно зарядженого сульфона-аніону до полікатиону частково іонізованого полівінілпіридину прискорює реакцію.

Швидкість реакції в залежності від частки іонізованих ланок піридину проходить через максимум, що відповідає 75% неіонізованих груп.

На закінчення слід зазначити, що всі перераховані вище ефекти рідко проявляються окремо, в чистому вигляді. У більшості випадків макромолекулярна реакція супроводжується одночасно декількома ефектами і тому виділення окремих з них не завжди можливо. Тому ускладнюється вивчення кінетики і механізму хімічних перетворень полімерів [2].

7.2. Хімічні перетворення полімерів без зміни ступеня полімеризації

7.2.1. Внутрішньомолекулярні перетворення

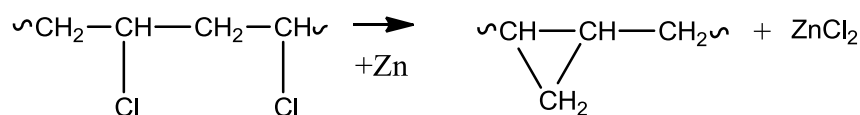
Внутрішньомолекулярні перетворення – це реакції функціональних груп або атомів однієї макромолекули, які призводять до зміни будови макромолекул. Внутрішньомолекулярні перетворення здійснюються під дією хімічних реагентів, тепла, світла, випромінювань високої енергії.

Внутрішньомолекулярні перетворення впливають на механізм синтезу полімерів, призводять до отримання полімерів небажаної будови, але в деяких випадках, і потрібної будови. Розрізняють декілька типів внутрішньомолекулярних перетворень:

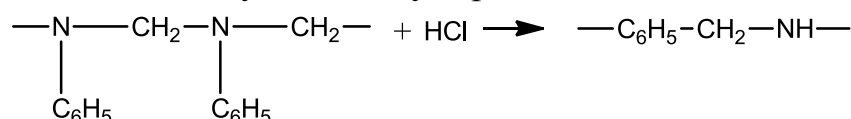
- перегрупування бічних груп (циклізація);
- перегрупування в основних ланцюгах (міграція подвійних зв'язків в основному ланцюзі, утворення ненасичених зв'язків, складні перетворення);
- ізомерні перетворення (цис- транс-ізомеризація).

Перегрупування бічних груп. Може відбуватися при синтезі полімерів. Наприклад, при полімеризації акриламід у при підвищеній температурі і при низьких *pH* відбувається імідізація.

Внутрішньомолекулярна циклізація можлива під дією на полімер низькомолекулярного реагенту. Наприклад, при нагріві ПВХ у присутності цинку утворюються тричленні цикли:



Перегрупування в основних ланцюгах. Прикладом є перетворення поліангідроформальдегіданіліну в кислому середовищі в полі-*N*-бензиламінін [2]:

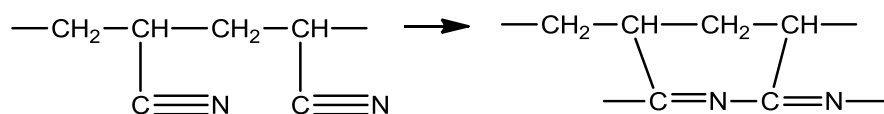


Ізомерні перетворення

Характерні для полімерів, що містять ненасичені зв'язки в основному ланцюзі і в бічних групах. В результаті ізомерних перетворень елементний склад полімеру не змінюється.

1) Циклізація.

Наприклад, циклізація ПАН при нагріванні за відсутності повітря

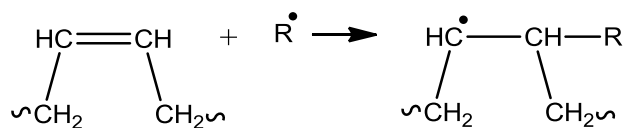


2) Цис-транс-ізомеризація.

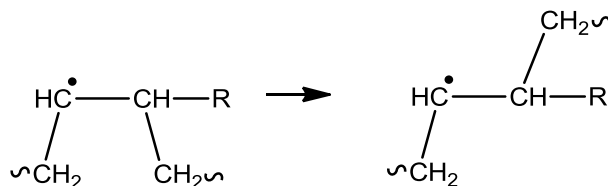
Спостерігається при опроміненні розчинів каучуків УФ-світлом, γ -випромінюванням або нагріванням у присутності сенсibilізаторів (речовин, що утворюють радикали при дії світла).

Ізомеризація протікає в три етапи:

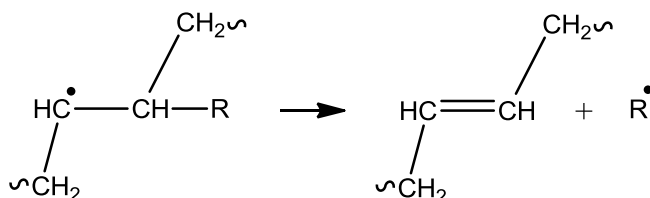
а) Приєднання радикала R^\bullet з розривом подвійного зв'язку.



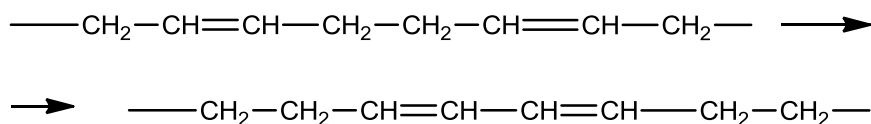
б) Конформаційні перетворення радикалу.



в) Відщеплення радикала з утворенням транс-ізомеру.

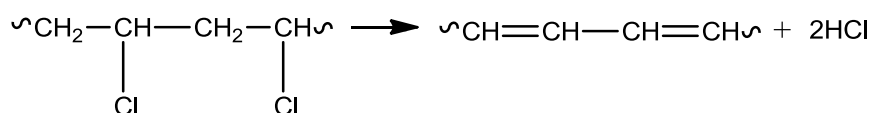


3) Міграція подвійних зв'язків вздовж основного ланцюга протікає при взаємодії ненасичених полімерів з каталізаторами іонного типу. Наприклад, взаємодія ПБ з комплексами солей Co і Ni

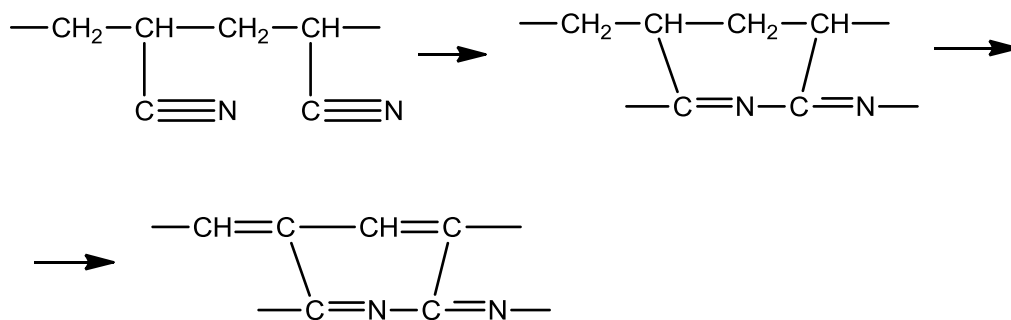


4) Утворення ненасичених зв'язків. Відбувається шляхом відщеплення низькомолекулярних сполук від полімерів при дії світла, тепла, випромінювань високої енергії, в присутності кислот і лугів.

Наприклад, при дії на ПВХ алкоголями лужних металів ($NaOR$) виходить полівінілен.



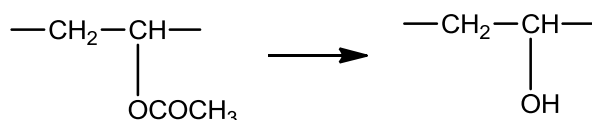
5) Складні ізомерні перетворення. Наприклад, при термічній обробці ПАН спочатку (при 470–540⁰С) протікає процес циклізації, а потім (при 670–770⁰С) – дегідрування з утворенням термостійкого полімеру ступінчатого типу.



7.2.2. Полімераналогічні перетворення

Полімераналогічні перетворення – це хімічні реакції макромолекул з низькомолекулярними сполуками, які не змінюють довжини та будови основного ланцюга, але змінюють природу функціональних груп. Основним призначенням полімераналогічних перетворень є:

1) Отримання полімерів, які неможливо синтезувати з мономерів, які не відомі чи важко синтезуються, не здатні полімеризуватися або погано полімеризуються. У цьому випадку полімераналогічні перетворення являються єдиним методом отримання бажаного продукту. Наприклад, ПВС отримують гідролізом ПВА, тому що мономер для синтезу ПВС – вініловий спирт не існує в вільному стані, а одразу перетворюється в оцтовий альдегід. Тому полімеризацією мономеру ПВС неможливо отримати, а гідроліз ПВА при повному його завершенні призводить до отримання ПВС.

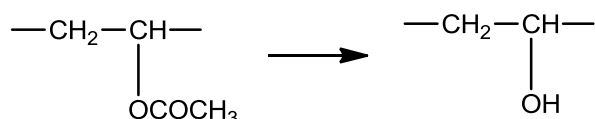


2) Отримання полімерів з новими властивостями. Наприклад, отримання похідних целюлози (нітрату і ацетату целюлози). З продуктів модифікації целюлози отримують папір, вибухові речовини, пластмаси, штучний шовк, штапельне волокно. Целюлоза є поліциклічним полімером, що містить велику кількість полярних гідроксильних груп. Ці групи обумовлюють утворення міжмолекулярних *H*-зв'язків, міцно з'єднують ланцюги між собою. Внаслідок цього целюлоза відрізняється дуже низькою розчинністю і не плавиться (розкладається до досягнення температури плавлення), що не дозволяє переробляти полімер з розчинів і розплавів. При заміщенні атома *H* груп *OH* внаслідок етерифікації під дією оцтового ангідриду в присутності каталізаторів (сірчаної і хлорної кислоти) виходять більш розчинні і плавкі продукти, які легко переробляються. При обробці целюлози сумішшю азотної і сірчаної кислот і невеликою кількістю води в залежності від умов нітрування можна отримати продукти з різним ступенем етерифікації, що мають різне

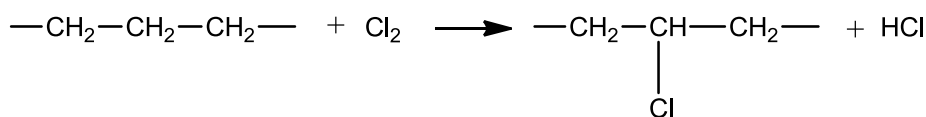
застосування. Нітрат з високим ступенем етерифікації – піроксилін застосовується при виробництві пороху, нітрат з меншим ступенем етерифікації – колоксилін застосовується для виробництва плівки, лаків і пластмас.

Залежно від механізму реакцій при полімераналогічних перетвореннях можливо: утворення нових функціональних груп, циклізація, розкриття циклів, складні перетворення.

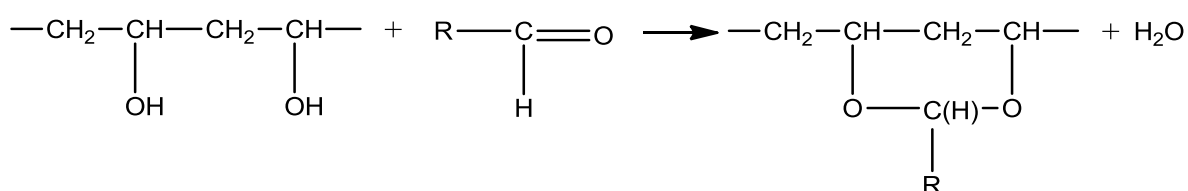
1) Утворення нових функціональних груп. Наприклад, отримання ПВС гідролізом ПВА в лужному середовищі.



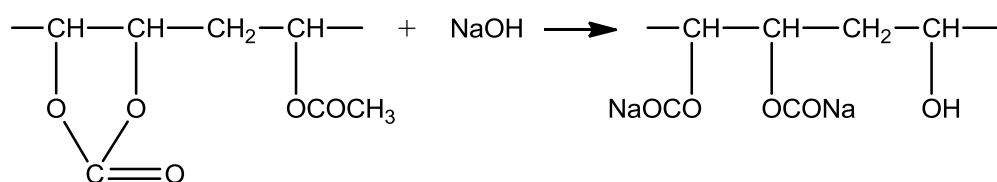
2) Введення нових функціональних груп. Наприклад, при хлоруванні поліетилену.



3) Циклізація. Наприклад, при ацетилюванні ПВС дві функціональні групи реагують з однією молекулою низькомолекулярного з'єднання.



4) Розкриття циклу. Наприклад, лужний гідроліз сополімеру малеїнового ангідриду та вінілацетату призводить до одержання сополімеру малеїнату натрію і вінілового спирту [11].



7.3. Хімічні перетворення зі збільшенням ступеня полімеризації

7.3.1. Зшивання макромолекул

Реакції зшивання призводять до збільшення ступеня полімеризації полімеру. Реакції зшивання використовуються в промисловості для отримання рідкосітчастих еластомерів шляхом вулканізації каучуків. Поперечні зв'язки між макромолекулами можуть мати ковалентну, іонну, іонно-координаційну природу, а також виникати за рахунок *H*-зв'язків. Зшивання ковалентними зв'язками називається хімічним зшиванням, яке є незворотним процесом.

Зшивка іонними та іонно-координаційними зв'язками, а також за рахунок *H*-зв'язків називається фізичним зв'язуванням, яке є зворотним процесом (зв'язки лабільні, тобто стійкі при певних умовах).

Хімічне зшивання

Реакції зшивання можуть здійснюватися двома шляхами:

1) Мимовільно під час синтезу полімерів або в результаті побічних реакцій при полімераналогічних перетвореннях.

2) В результаті спеціальних спрямованих реакцій (у тому числі при синтезі полімерів). Слід зазначити, що зшивання при полімеризації та поліконденсації не відноситься до реакцій полімерів, а приводяться у цьому розділі з метою ілюстрації різних можливостей отримання зшитих полімерів.

а) Зшивання при полімеризації. Наприклад, сополімеризація стиролу з дивініл бензолом. У результаті виходить зшитий сополімер, який використовується як основа при отриманні іонообмінних смол.

б) Зшивання при поліконденсації. Для отримання зшитих структур необхідно, щоб один з мономерів був трифункціональним. Наприклад, отримання зшитих складних поліефірів, можливий при взаємодії дикарбонових кислот з дво- і трифункціональними спиртами. При цьому макромолекули з'єднуються один з одним складноєфірним зв'язком (реакція етерифікації).

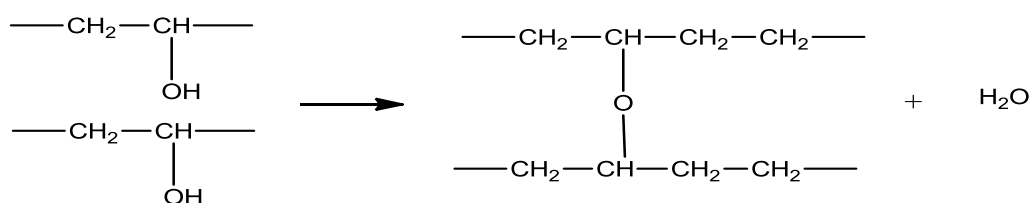
Зшивання макромолекул

Зшивання макромолекул проводиться двома основними шляхами:

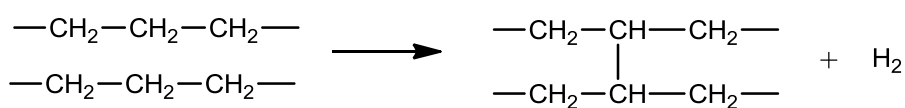
1) Шляхом взаємодії функціональних груп чи атомів у різних макромолекул.

2) При обробці лінійних полімерів «зшиваючими агентами» – низькомолекулярними сполуками.

Прикладом реакцій першого типу є отримання зшитих полімерів з ПВС (при нагріванні в присутності H_2SO_4):



Інший приклад, зшивання ПЕ (або ПВХ) під дією γ - випромінювання:



Зазвичай реакції першого типу мають обмежене застосування, тому що утворюють мале число містків і процес супроводжується побічними реакціями деструкції.

Порівняно з реакціями першого типу найбільш широко застосовуються в промисловості реакції другого типу – обробка полімерів зшиваючими агентами. Це обумовлено наступними перевагами реакцій другого типу:

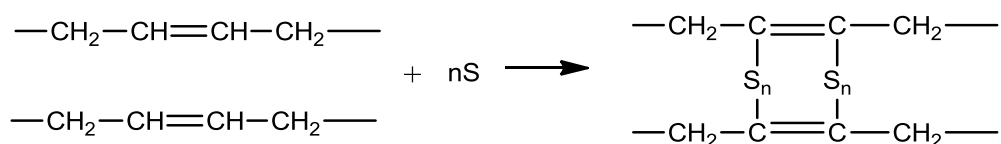
- можливість проводити зшивку в потрібний момент (після формування, нанесення герметиків, покриттів, клеїв);
- можливість отримувати будь-яку кількість зшивок при різній довжині зшиваючих містків (що дозволяє варіювати густину сітки).

Прикладом реакцій другого типу є вулканізація каучуків, яка супроводжується утворенням тривимірних продуктів.

Вулканізація каучуку

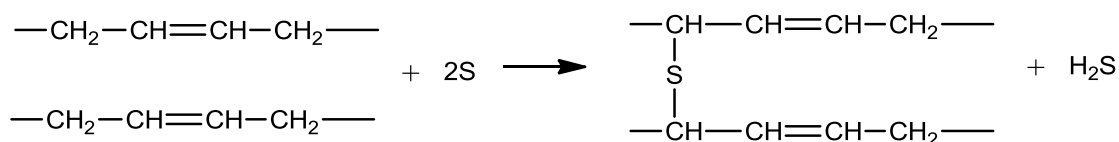
Вулканізацією – називається процес утворення тривимірних продуктів в результаті зшивання макромолекул поперечними зв'язками. Вулканізація може здійснюватися під дією зшиваючих агентів (наприклад, сірки) і під дією випромінювання і радикалів. Розрізняють сірчану і безсіркову вулканізацію.

1) Сірчана вулканізація. Сірчану вулканізацію проводять при нагріванні суміші каучуку (містить подвійні зв'язки) з сіркою при 130–160⁰С. Реакція вулканізації полібутадієну протікає за схемою:

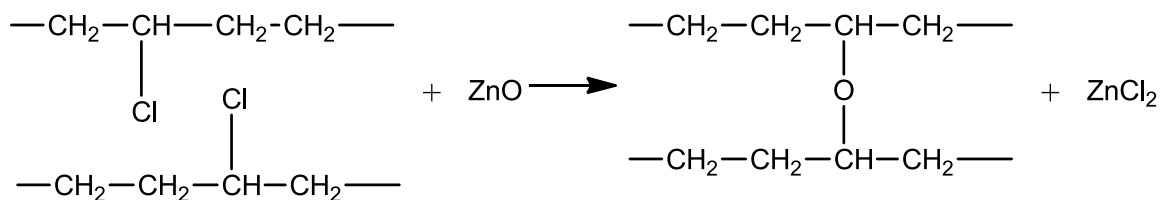


де $n=1 \dots 8$

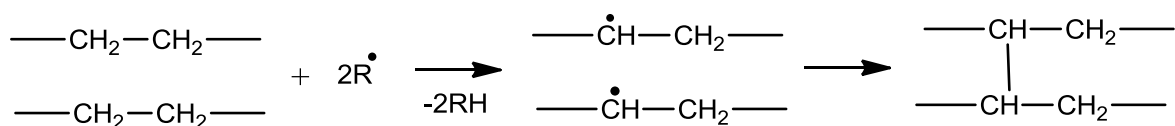
Можлива взаємодія сірки з рухливим атомом водню в α -положенні до подвійного зв'язку:



2) Безсіркова вулканізація. Наприклад, вулканізація хлорованого поліетилену в присутності оксидів металів.



3) Вулканізація може бути викликана дією радикальних ініціаторів або γ -випромінюванням. Механізм реакції полягає у відриві рухомого атома (наприклад, водню) від макромолекули з утворенням макрорадикалу. Подальша рекомбінація макрорадикалів призводить до зшитих структур:



7.3.2. Отвердження полімерів

Ці реакції є різновидом реакції зшивання. Отвердження – це процес незворотного перетворення рідких реакційоздатних олігомерів на тверді, нерозчинні і неплавкі тривимірні полімери. Отвердження широко використовується для отримання густосітчастих полімерів у виробництві пластиків, лаків, герметиків, клеїв. Утворення зшитих і отверджених полімерів призводить до великого збільшення ступеня полімеризації, так як утворюється гігантська макромолекула. Отвердження проводять шляхом взаємодії рідких смол, які мають невисоку ММ, з отверджувачами, в якості яких використовуються низькомолекулярні та високомолекулярні сполуки. Зшивання макромолекул різко змінює властивості полімерів. Так при переході від лінійних до сітчастих полімерів втрачається розчинність і плавкість полімеру. Чим більше щільність просторової сітки, тим більше твердість, густина, межа міцності на розтяг, менше відносне видовження, змінюються діелектричні властивості полімеру.

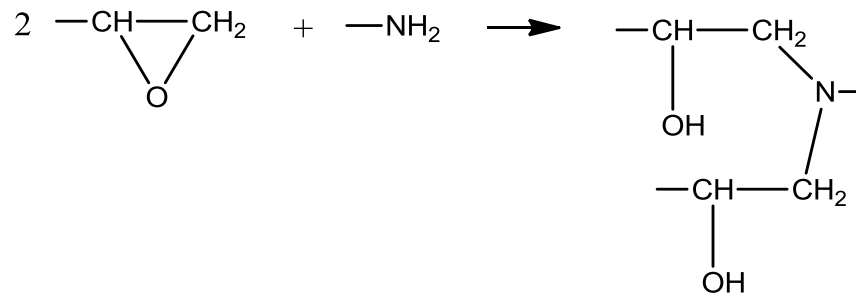
Отвердження відбувається за рахунок реакцій між функціональними групами отверджувача і функціональними групами або подвійними зв'язками форполімеру (олігомеру, здатного утворювати полімер). Для здійснення отвердження необхідно, щоб компоненти були щонайменше двофункціональні і один компонент або обидва містив деяку кількість трифункціональних молекул.

Ступінь зшивання визначається співвідношенням двох- і трифункціональних сполук. Для отвердженого полімеру необхідна мала кількість отверджувача (0,1 – 1,0% від маси полімеру).

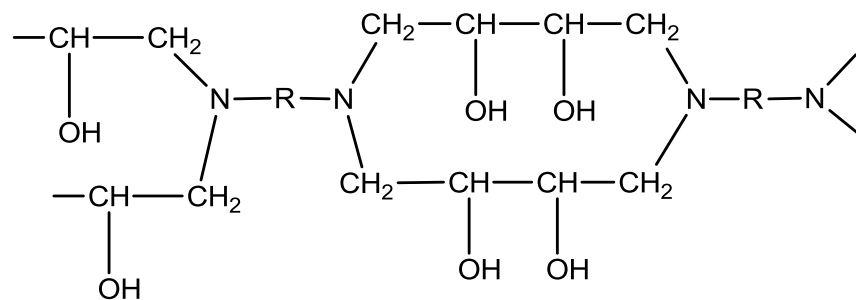
Розглянемо різні приклади реакцій отвердження форполімерів.

Отвердження епоксидної смоли первинними амінами:

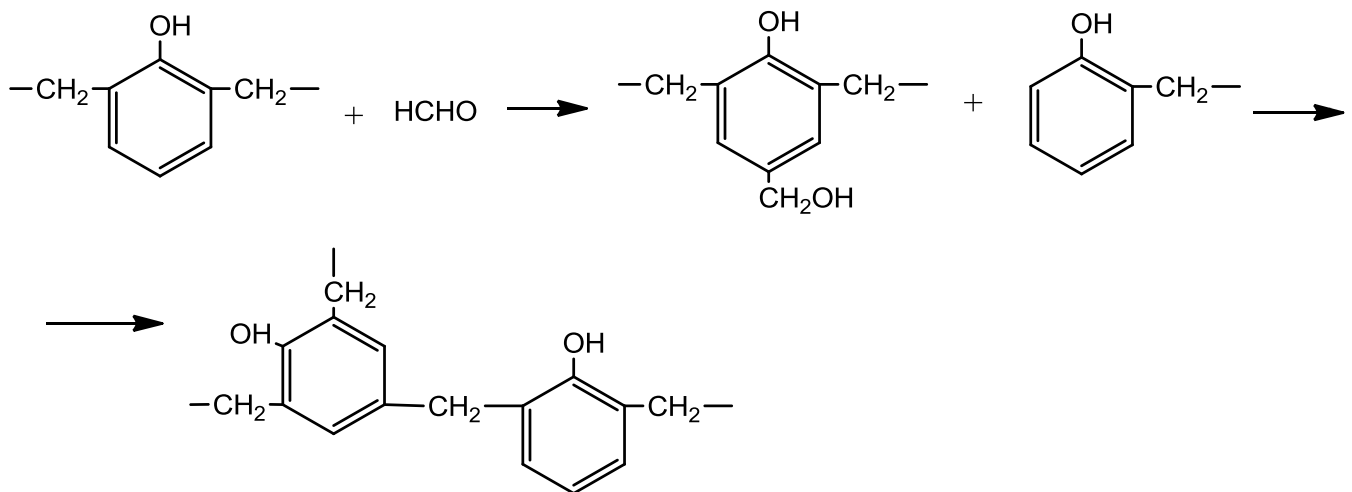
Структура отверджувача: $H_2N-R-NH_2$ - аліфатичний амін.



Зшити сітчаста структура:



Отвердження новолачних фенол-формальдегідних смол під дією формальдегіда:



7.3.3. Одержання блок- і привитих сополімерів

Блоксополімери і привиті сополімери відрізняються від статистичних сополімерів наявністю довгих відрізків ланок ланцюга, що містять мономерні ланки одного типу:

Статистичний сополімер: $\sim ABAABVBAABVBAVB \sim$

Блоксополімер: $\sim AAAAAVVVVAAAAAABVVVV \sim$

Привитий сополімер: $\sim AAAAAAAAAAAA \sim$

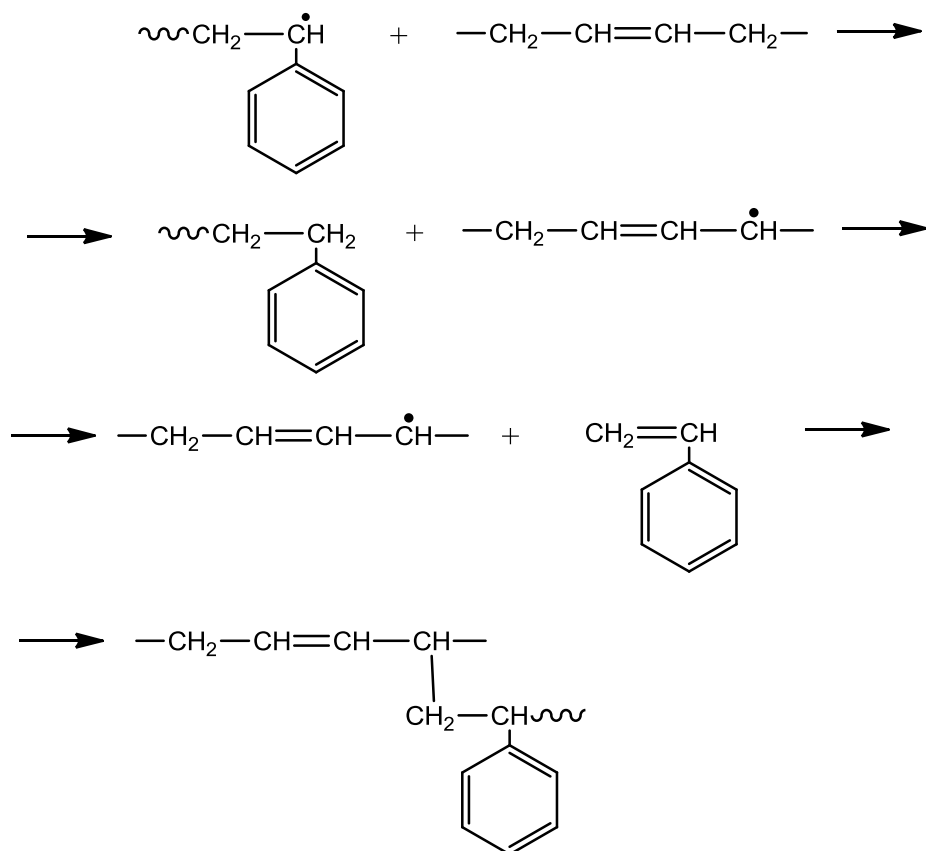


Блоксополімери і привиті сополімери відрізняються за властивостями від статистичних сополімерів. Блок- і привиті сополімери зазвичай поєднують властивості складових компонентів (блоків або основних ланцюгів і прищеплених ланцюгів), а статистичні сополімери не виявляють властивостей, характерних індивідуальним компонентам. Для отримання блок- і привитих сополімерів не підходять методи прямої сополімеризації і використовуються реакції хімічних перетворень полімерів, які здійснюються двома основними способами:

- 1) реакціями в системі полімер – мономер;
- 2) реакціями в системі полімер – полімер.

Реакції в системі полімер – мономер. Для отримання блок- і привитих сополімерів необхідно в макромолекулі створити реакційні центри, на яких відбувається полімеризація. Для цих цілей використовують радикальну і рідше – іонну полімеризації. Радикальну реакцію макромолекул можна здійснювати в одну і дві стадії і в залежності від цього будуть виходити різні продукти.

а) Радикальна полімеризація (одностадійний метод). В мономері B розчиняють гомополімер, що складається з ланок A , і додають радикальний ініціатор. Під дією радикала, що утворився при розпаді ініціатора, відбувається радикальна полімеризація мономеру B . Потім відбувається передача ланцюга від макрорадикалу з ланок B ланцюга на полімер з ланок A шляхом відриву рухомого атома водню. В результаті в основному ланцюзі полімеру з ланок A утворюється радикал і відбувається привита полімеризація мономеру B . Наприклад, прищеплення стиролу до полібутадієну йде за схемою:



Одержаний привитий сополімер називається полібутадієн-*п**р*-стирол, де першим в назві вказується мономер, що утворює основний полімерний ланцюг, а другим – привитий мономер. В результаті розглянутого одностадійного методу утворюється суміш продуктів, що складаються з привитого сополімеру, гомополімеру з ланок мономера *A* і гомополімеру з ланок мономера *B*.

Ефективність такого методу одержання привитого сополімеру залежить від швидкості передачі ланцюга на полімер, яка визначається температурою, співвідношенням полімеру і мономера, концентрацією ініціатора, рухливістю атома, що відривається від ланцюга, реакційною здатністю мономера *B* і полімеру. Метод характеризується технологічною простотою і широко використовується в промисловості.

б) Радикальна полімеризація (двостадійний метод). Отримати привитий сополімер без домішок гомополімерів можна шляхом проведення реакції в дві стадії.

На першій стадії на гомополімер діють вільними радикалами (R^\bullet) або γ -опроміненням, а потім на другій стадії реакції вводять мономер *B*.

Розглянутий метод дозволяє отримати чистий привитий сополімер, однак швидкість реакції в цьому випадку менша, ніж при опроміненні суміші гомополімера і мономера.

в) Іонна полімеризація. При аніонній полімеризації відсутність обриву ланцюга призводить до утворення «живих» полімерів, коли тривалий час зберігається активність зростаючого ланцюга. «Живі» полімери використовуються для отримання блоксополімерів. Одержання блоксополімерів здійснюється шляхом послідовного введення різних мономерів в реакційну суміш, що містить «живий» полімер. Це дозволяє регулювати довжину, число і порядок чергування полімерних блоків в макромолекулах сополімеру.

г) Механохімічний синтез. Для одержання блоксополімерів проводять механічну деструкцію сумішей гомополімеру, що складається з ланок мономеру *A*, з мономером *B*. В результаті механічної деструкції гомополімера утворюються макрорадикали, на яких протікає полімеризація мономера *B*.

Механічну деструкцію полімерів проводять шляхом вальцювання, подрібнення, впливу ультразвуку, при заморожуванні розчинів полімерів і їх розморожуванні... При проведенні таких реакцій необхідно враховувати протікання побічних реакцій деструкції і рекомбінації макрорадикалів.

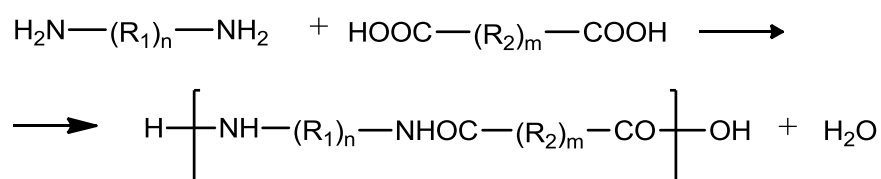
Реакції в системі полімер – полімер

Основою цього метода отримання блок- і привитих сополімерів є взаємодія полімерів чи олігомерів шляхом конденсації функціональних груп або рекомбінації макрорадикалів різних полімерів.

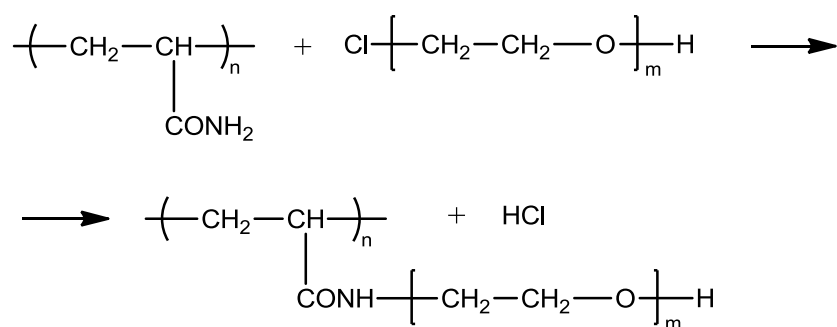
1) Конденсаційний метод. Одержання блок- і привитих сополімерів можливо за рахунок реакцій функціональних груп різних гомополімерів, коли функціональні групи одного гомополімера здатні реагувати з функціональними групами іншого гомополімера. Якщо функціональні групи гомополімерів кінцеві, то утворюються блоксополімери.

Якщо функціональні групи у одного гомополімера розподілені вздовж ланцюга, а у іншого вони кінцеві, то при їх взаємодії одержують привитий сополімер.

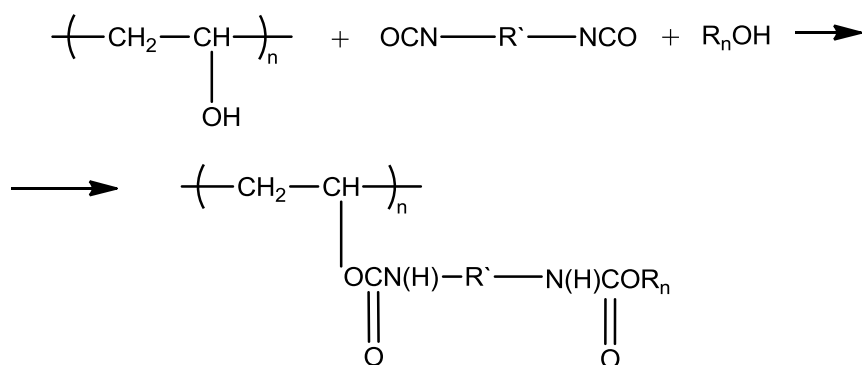
Наприклад, отримання блоксополімера шляхом конденсації функціональних груп різних гомополімерів:



Наприклад, одержання привитого сополімеру шляхом конденсації функціональних груп різних гомополімерів:



Утворення привитих сополімерів можливо і з допомогою низькомолекулярних біфункціональних зшиваючих агентів (диізоціанатів, діамінів, дихлорангідридів):



Перевагами такого способу є можливість використання в якості бокових ланцюгів готових полімерів з заданими властивостями, до недоліків слід віднести – низьку швидкість конденсації і невеликий вихід привитих сополімерів.

2) Рекомбінація макрорадикалів. При механічних впливах на полімер макромолекули розриваються з утворенням активних відламків ланцюга. Механічною деструкцією суміші гомополімерів одержують макрорадикали з різними ланками *A* і *B*. Потім в результаті рекомбінації різних по природі макрорадикалів отримують блоксополімери.

7.4. Хімічні перетворення зі зменшенням ступеня полімеризації

Реакції деструкції відносяться до хімічних перетворень полімерів, що призводить до зменшення ступеня полімеризації. Полімери при переробці, зберіганні і експлуатації піддаються спільній дії тепла, світла, кисню повітря, механічному впливу, в результаті яких в полімерах розвиваються фізичні і

хімічні процеси, які призводять до погіршення фізико-механічних властивостей внаслідок деструкції полімерів.

Деструкція – руйнування макромолекул під дією фізичних і хімічних агентів. З одного боку, деструкція є небажаною реакцією, оскільки зменшує ММ і погіршує фізичні і механічні властивості полімерів, робить їх непридатними до застосування. З іншого боку, деструкція відіграє позитивну роль, оскільки використовується з наступною метою:

1. Для отримання цінних низькомолекулярних речовин (наприклад, амінокислот з білків, та глюкози з крохмалю).

2. Для часткового зниження ММ полімерів з метою полегшення їх переробки і застосування (наприклад, за рахунок зниження в'язкості при переході від високомолекулярних сполук до низькомолекулярних сполук).

3. Для визначення будови полімерів з продуктів їх деструкції (наприклад, в ланцюгах натурального каучуку ланки з'єднуються по типу «голова до хвоста». Це було підтверджено по утворенню лавулинового ангідриду (або кислоти), а у випадку поєднання ланок по типу «голова до голови» слід очікувати продукт деструкції – бурштиновий ангідрид).

4. Деструкція полімерів може використовуватися і для одержання блок- і привитих сополімерів.

Знання закономірностей і механізму деструкції дозволяє її інтенсифікувати, коли вона бажана, і придушувати її або звести до мінімуму, коли вона небажана. Залежно від механізму розрізняють деструкцію за законом випадку і ланцюгову деструкцію [2].

7.4.1. Деструкція полімерів

При зберіганні, виробництві та використанні полімерних матеріалів, останні зазнають впливу різних факторів – світла, радіації, температури, кисню, вологи, агресивних хімічних агентів, механічних навантажень. Ці фактори, діючи окремо або в сукупності, викликають у полімерах розвиток незворотних хімічних реакцій двох типів:

- деструкції, коли відбувається розрив зв'язків у основному ланцюзі макромолекул;
- структування, коли відбувається зшивання ланцюгів.

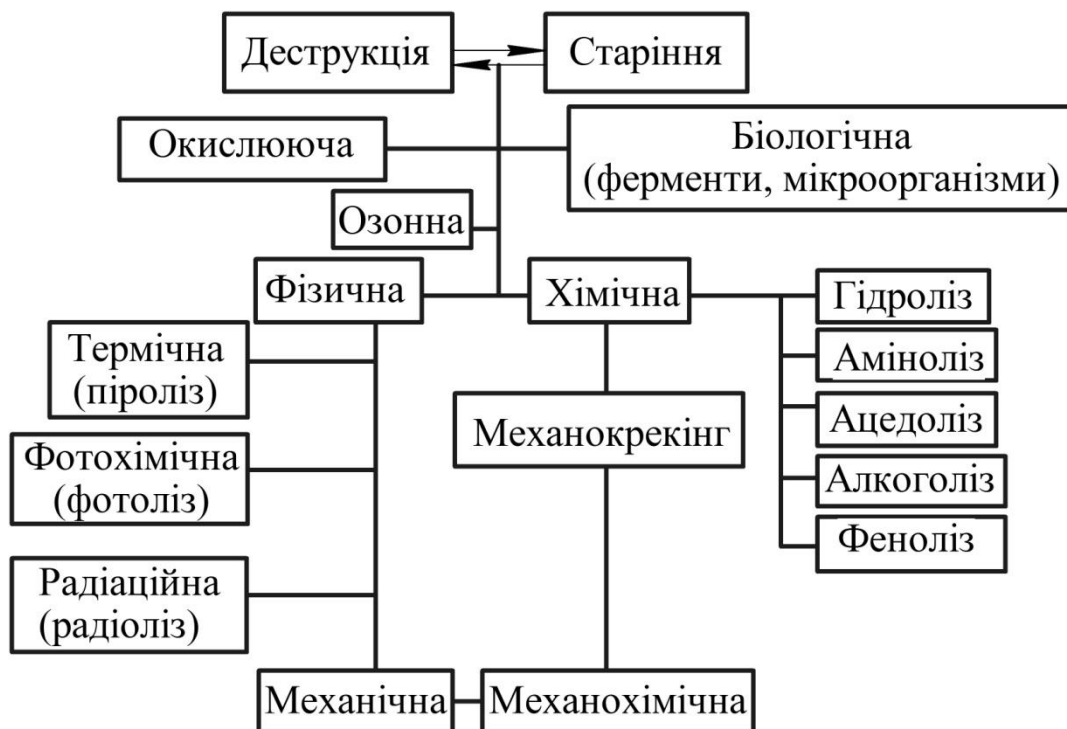


Рис. 41– Класифікація видів деструкції полімерних матеріалів

Деструкція відбувається під впливом фізичних (тепло, світло, іонізація й ін.) і хімічних (кисень, озон, вода й ін.) факторів (рис. 41). Фізичні фактори впливають на переміщення макромолекул або їх сегментів, а хімічні – викликають розрив хімічних зв'язків, зменшення розмірів макромолекул, часто взаємозалежне зі зміною їх хімічного складу.

Зміна молекулярної структури приводить до зміни експлуатаційних властивостей полімерного матеріалу: втрачається еластичність, підвищується жорсткість і крихкість, знижується механічна міцність, змінюється колір тощо. Зміну властивостей полімерних матеріалів та виробів у часі називають старінням. Головна причина старіння полімерів – окислення їх молекулярним киснем, яке особливо швидко протікає при нагріванні. Окислення часто прискорюється і полегшується під дією світла, у присутності металів змінної валентності. Отже, старіння полімерів може відбуватись внаслідок як фізичних процесів, наприклад, самоплинної кристалізації або «випотівання» пластифікатору, так і хімічних, з яких найбільше значення мають деструкція і структурування.

Деструкція – (руйнування структури матеріалу) полімерів може протікати внаслідок розриву або розпаду (деполімеризації) основного ланцюга, відщеплення або руйнування заміників (бокових груп молекул). Різновиди деструкції полімерних матеріалів наведені на (рис. 41).

7.4.1.1. Фізична деструкція полімерів

1. Розрізняють фізичну деструкцію, яка протікає під дією тепла, світла, випромінювання енергії, під механічним впливом і яку, відповідно, називають термічною, фотохімічною, ультразвуковою, радіаційною та механічною деструкцією.

Термодеструкція – процес руйнування макромолекул під дією температури (табл. 9). При цьому одні полімери руйнуються з утворенням коротких ланцюгів різної будови (поліетилен, поліпропілен), інші – з утворенням мономеру (органічне скло, ПВХ, поліметилметакрилат). Процес термічної деструкції інколи називають піролізом (полімер розпадається на летючі продукти).

Таблиця 9 – Продукти термічної деструкції

Полімер	Продукт деструкції
Поліетилен	Мономер (<1%), великі уламки ланцюгів
Поліпропілен	Мономер (>> 10%), великі уламки ланцюгів
ПВХ	Хлористий водень (> 95%)
Полістирол	Мономер (>> 65%), димери, тримери, тетрамери
Поліметилметакрилат	Мономер (> 90%)

Термоокислювальна деструкція – це процес руйнування макромолекул за сумісної дії на полімер підвищеної температури і кисню. Присутність кисню суттєво знижує стійкість полімерів до впливу тепла. Так температура розкладання полістиролу у вакуумі дорівнює 220 °С, а на повітрі – 100 °С. Продуктами розпаду термоокислювальної деструкції є вільні радикали, внаслідок чого процес може розвиватися за ланцюговим механізмом, тобто автокаталітично. За термоокислювальної деструкції відбувається утворення значних кількостей низькомолекулярних речовин, які містять кисень: кетонів, альдегідів, спиртів, кислот, води. Найбільш нестійкими є полімери, які містять ненасичені зв'язки.

Примусовий вплив фізичних факторів на полімерні матеріали призводить до різних змін. Наприклад, під дією ультразвуку на однопроцентний розчин поліметилметакрилату його молекулярна маса за одну годину зменшується на 1 порядок, а перемішування протягом 1 год. з частотою обертання 2000 об/хв призводить до зменшення молекулярної маси полімеру у 1,5...2 рази.

Фотохімічна деструкція – руйнування макромолекул під дією світла з довжиною хвилі менше 3400А. Такій деструкції особливо піддаються полімери, які містять групи $C = N$, $C = C$, $C = O$ тощо. У чистому вигляді зустрічається рідко і звичайно є чинником взаємної активації інших деструктивних процесів.

Фотохімічна деструкція протікає під дією ультрафіолетових променів (УФ) в поверхневих шарах полімеру.

Механічна деструкція – руйнування макромолекул під дією механічних впливів за умови, що механічне напруження перевищує енергію зв'язків атомів у полімері. Механічна деструкція можлива при переробці полімеру (подрібнення, вальцювання тощо).

Ультразвукова деструкція виникає під час використання ультразвукових коливань у технології переробки полімерів.

Деструкція молекулярних ланцюгів може відбуватися і під час дії інших фізичних факторів: електричних розрядів, рентгенівських променів, електронних променів, різних ядерних випромінювань [13].

7.4.1.2. Деструкція під дією хімічних агентів

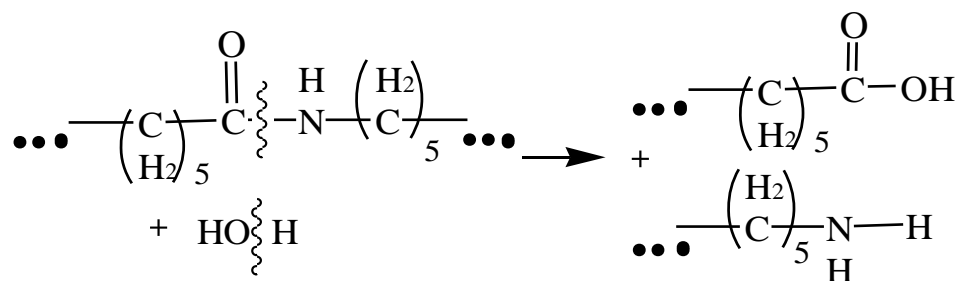
Розрізняють окисну деструкцію і деструкцію під дією омилювальних речовин.

Окисна деструкція відбувається під впливом кисню повітря, озону, перекисів і мінеральних окислювачів. Характер деструкції та її інтенсивність залежать від природи полімеру. Найменш стійкі у відношенні окисної деструкції неорганічні полімери, що мають подвійні зв'язки, якими є, наприклад, натуральний і деякі види синтетичних каучуків, а також гуми.

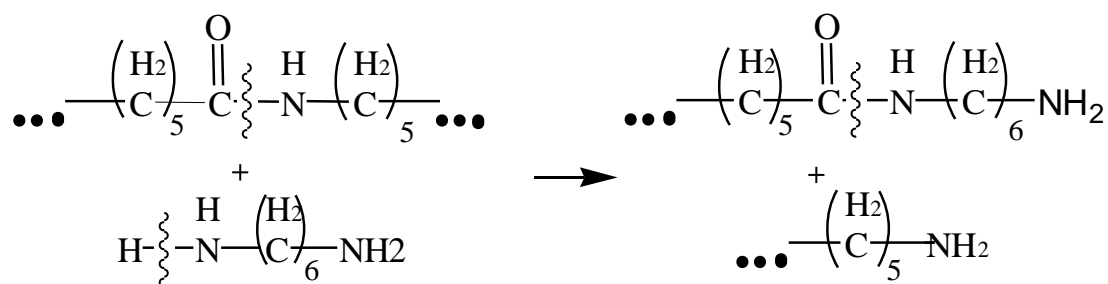
Деструкція під впливом вологи, кислот, лугів, спирту, амінів і т.п. найчастіше відбувається в гетероланцюгових полімерах – целюлозі, поліамідах, поліефірах і т.д.

Хімічна деструкцію поділяють в залежності від дії хімічних реагентів поділяють на:

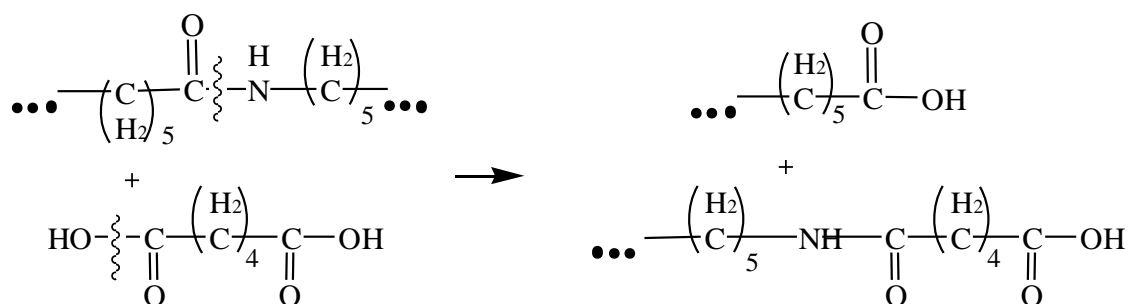
а) Гідроліз – під дією води й водних розчинів солей.



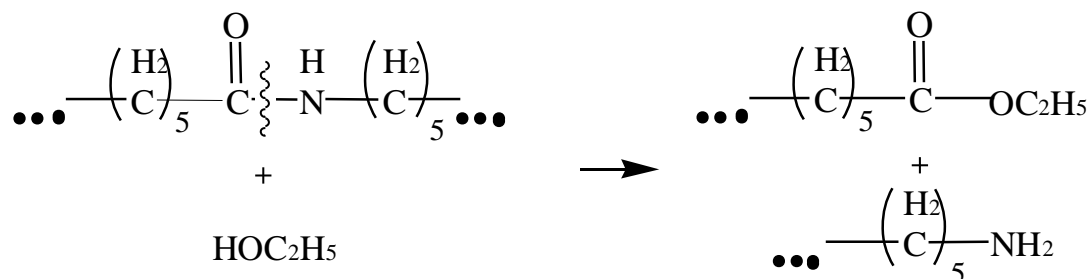
б) Аміноліз – під дією амінів (гексаметилендіаміну).



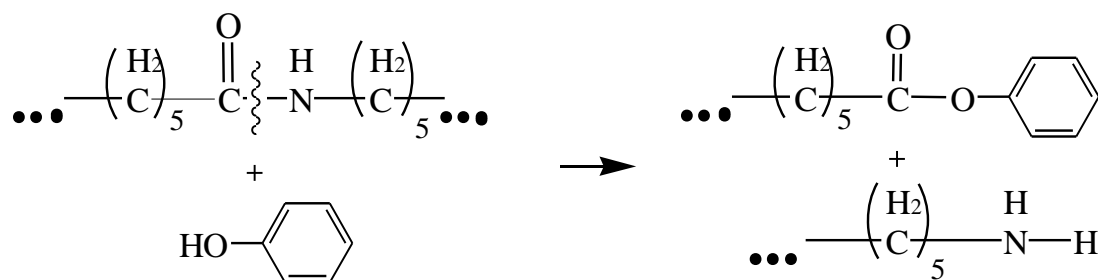
в) Ацедоліз – під дією кислот.



г) Алкохоліз – під дією спиртів.



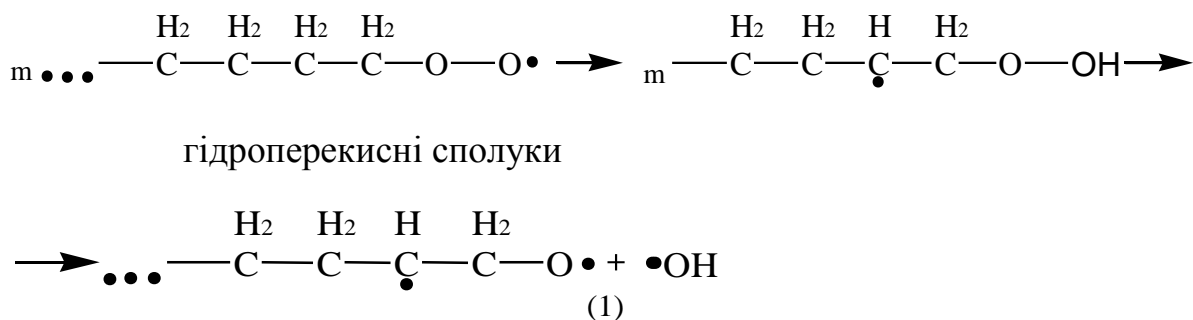
д) Феноліз – під дією фенолів.



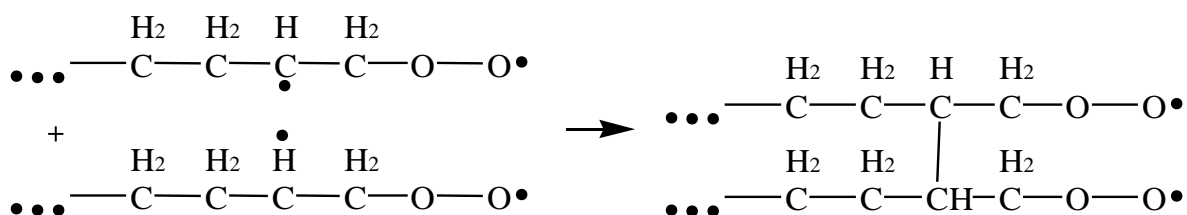
ж) Окисна – під дією кисню або озону повітря.



При окисній деструкції із приєднанням атому кисню до макромолекули атоми водню біля вуглецевих атомів стають рухливі.



(1) – можуть рекомбінувати між собою утворюючи поперечні зшивки (процеси структурування за схемою).



гідроперекисні сполуки, що утворюються, можуть:

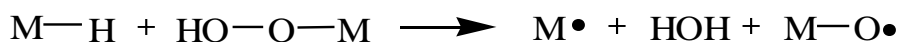
- розкладатися



- взаємодіють між собою з виділенням води



- реагувати з нейтральними макромолекулами



Останній випадок – переважає над попередніми.

Деструкція може відбуватися і під впливом інших речовин – металів, галоїдів, фенолів, солей та інших, але вона спостерігається рідко [2].

Деструкція буває не лише негативна але й позитивна.

Для зменшення *Mr* целюлози одержують так звані – гелі як низькомолекулярної фракції так і α – високомолекулярної фракції целюлози.

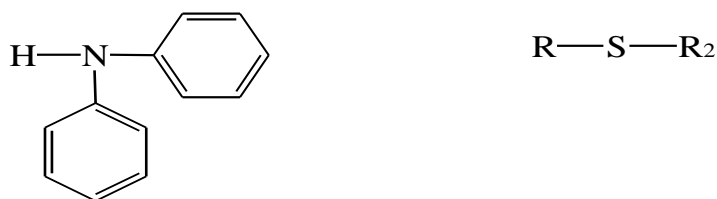
7.5. Стабілізація полімерів

Стабілізують полімери по відношенню до фізичних видів деструкції і до окислювальної деструкції введенням речовин, які легко вступають реакції з радикалами, але при цьому утворюють неактивні радикали, тобто за допомогою інгібіторів ланцюгового процесу. Антиоксидантами (стабілізаторами проти окисної деструкції) є феноли, ароматичні аміни ($C_6H_5NH_2$), сульфіді ($R-S-R$), меркаптани ($R-S-H$), фосфіни (R_3P) та інші.

Стабілізаторами фотохімічної деструкції є речовини, що легкопоглинають світло.

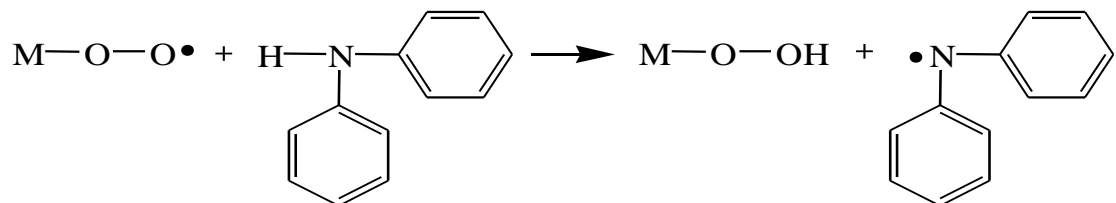
Велике значення для полімерів представляє їх здатність чинити опір абляції – абляційна стійкість. Абляція полімерних матеріалів – це руйнування матеріалу, що супроводжується віднесенням його маси, при дії горячого газового потоку. Це складний процес, він включає в себе декілька видів деструкції полімерів – термічну, термоокисну, механічну, а також процеси тепло- та масообміну. Абляційна стійкість полімерів визначається стійкістю їх до вказаних видів деструкції. Лінійні полімери, особливо з трьох- або чотирьохзаміщеними атомами вуглецю, мають низьку температуру абляції ($\sim 900^\circ C$). Високою абляційною стійкістю ($\sim 3000^\circ C$) володіють термостійкі полімери сітчастої будови – фенолформальдегідні, епоксидні, кремнійорганічні, особливо армовані неорганічними волокнистими наповнювачами [7].

Стабілізація полімерів – це збереження вихідних властивостей полімеру за допомогою фізичних впливів і хімічних речовин. Широке застосування для стабілізації полімеру знайшли синергічні суміші антиоксидантів (це суміш ароматичних діамінів і простих ефірів)

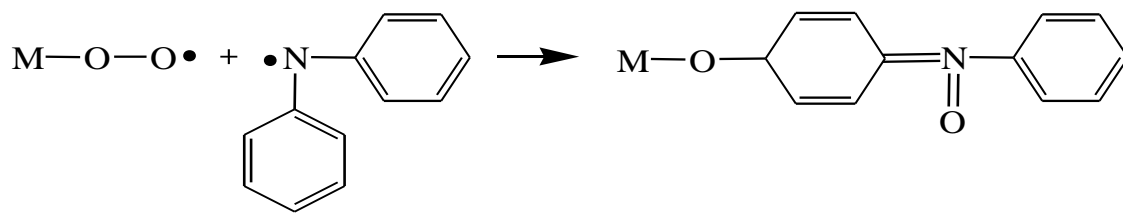


1) стабілізація ароматичними діамінами

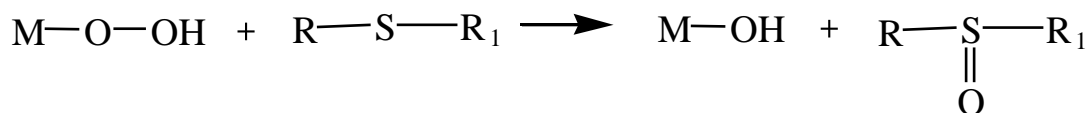
а)



б)



2) стабілізація полімерів простими ефірами коли відбувається заміна гідроперекисних груп на гідроксильні.



Контрольні запитання та завдання

1. Які відмінності в хімічних реакціях полімерів і низькомолекулярних сполук?
2. Охарактеризуйте вплив різних факторів на хімічні реакції полімерів.
3. Чим зумовлена відмінність в реакційній здатності функціональних груп полімеру і його низькомолекулярного аналога?
4. Охарактеризуйте основні типи реакцій хімічних перетворень полімерів.
5. Як впливають на хімічні перетворення макромолекул конформаційний, конфігураційний, концентраційний, надмолекулярний і електростатичний ефекти?
6. Охарактеризуйте різновиди та наведіть приклади внутрішньомолекулярних перетворень полімерів.
7. Призначення та основні типи полімераналогічних перетворень полімерів.
8. Які реакції можуть призводити до зшивання макромолекул?
9. Які реакції можуть призводити до отвердження полімерів, як при цьому змінюються їх властивості?
10. Назвіть основні способи одержання блоксополімерів і привитих сополімерів.
11. Які різновиди фізичної деструкції полімерів?
12. Що таке старіння полімерів і які фактори його викликають?
13. В чому суть процесу стабілізації полімерів при старінні?
14. Наведіть приклади реакцій стабілізації полімерів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Тхір І.Г., Гуменецький Т.В. Фізико-хімія полімерів: Навч. посібник – Львів: Видавництво Національного університету «Львівська політехніка», 2005. – 240 с.
2. Химия высокомолекулярных соединений: Конспект лекций. / В.Ф. Куренков. Казань: Издательство – Редакции «Бутлеровские сообщения». 2004. – 146 с.
3. Високомолекулярні сполуки та їх використання на транспорті і в будівництві: Метод. вказівки до самост. роботи студ. ден. та заоч. форми навч. / Уклад.: колектив авторів ХНАДУ. – Харків: ХНАДУ, 2009. – 76 с.
4. Фізико-хімія полімерів : підруч. / Л. Д. Масленнікова, С. В. Іванов, Ф. Г. Фабуляк, З. В. Грушак. – К. : Вид-во Нац. авіац. ун-ту «НАУ–друк», 2009. – 312 с.
5. Курта С.А., Курганський В.С. Хімія і технологія високомолекулярних сполук: Навч. посібник – Івано - Франківськ: Видавництво «Плай» ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, 2010. – 291 с.
6. Шварц М. Анионная полимеризация / Пер. с англ. Под ред. Н.С. Ениколопьяна. – М.: Химия, 1971. – 669 с.
7. Зуев В.В., Успенская М.В., Олехнович А.О. Физика и химия полимеров: Учеб. пособие – СПб.: СПб ГУ ИТМО, 2010. – 45 с.
8. Бартенев Г.М., Зеленев Ю.В. Физика и механика полимеров: Учеб. пособие – М.: Высшая школа, 1983. – 391 с.
9. Тагер А.А. Физико-химия полимеров – М.: Химия, 1978. – 544 с.
10. Каргин В.А. Краткие очерки по физико-химии полимеров – М.: Изд-во МГУ, 1960. – 301 с.
11. Хімія і фізика полімерів: Метод. вказівки до викон. лаборатор. робіт для студ. спец. 7.091612 «Технологія переробки полімерів» / Уклад.: Є.О. Пашенко, Л.І. Мельник, А.Д. Петухов та ін. – К.: НТУУ «КПІ», 2006. – 56 с.
12. Кабанов В.А. Энциклопедия полимеров Т.2/ В.А. Кабанов, М.С. Акутин, Н.Ф. Бакеев. – М.: Изд-во «Советская энциклопедия», 1974. – 514 с.
13. Захарченко М.І. Хімія полімерів: Навч. посібник / М.І. Захарченко, В.В. Середенко, І.М. Тараненко. – Х.: Нац. аерокосм. Ун-т «Харк. авіац. ін.-т», 2008. – 47 с.