

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ  
Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Ивановская государственная текстильная академия»  
(ИГТА)

О.Г. Циркина, В.В. Васильев,  
М.В. Ключев, В.Р. Ополовников

**ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ**  
УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Иваново 2008

УДК 541.6(7)

Циркина, О.Г. Высокомолекулярные соединения: учеб. пособие / О.Г. Циркина, В.В. Васильев, М.В. Ключев, В.Р. Ополовников. – Иваново: ИГТА, 2008. – 84 с.

Изложены основы физики и химии высокомолекулярных соединений. Описаны химические и технологические способы синтеза, важнейшие химические свойства полимеров, взаимосвязь между строением и физико-механическими свойствами материала. Приведены приемы химической и структурной модификаций, а также стабилизации полимерных материалов.

Учебное пособие предназначено для студентов технологических специальностей.

Рецензенты: кафедра органической и биологической химии Ивановского государственного университета (д-р хим. наук, проф. Е.Н. Крылов); д-р хим. наук И.М. Липатова (Институт химии растворов РАН)

Научный редактор канд. хим. наук, проф. Л.А. Гарцева

Редактор Т.В. Федорова

Корректор Н.Е. Балыкова

Компьютерная верстка С.Б. Евстигнеевой

---

Подписано в печать 25.01. 2008. Формат 1/16 60x84. Бумага писчая.  
Плоская печать. Усл.печ.л. 4,88. Уч.-изд.л. 4,67. Тираж 200 экз.  
Заказ №

---

Редакционно-издательский отдел  
Ивановской государственной  
текстильной академии

153000 г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 21

Адрес в Интернете: [www.IGTA.ru](http://www.IGTA.ru)

Типография ГОУ СПО Ивановского энергоколледжа

153025 г. Иваново, ул. Ермака, 41

Тел./факс (4932) 37-52-44

Адрес в Интернете: [www.tip1.ru](http://www.tip1.ru)

ISBN 978-5-88954-275-9

© Ивановская государственная  
текстильная академия, 2008

## ВВЕДЕНИЕ

Значение полимеров в жизни современного общества огромно. Рост производства и потребления высокомолекулярных соединений (ВМС) – одно из генеральных направлений развития промышленности. Трудно назвать какую-либо отрасль промышленности, где можно было бы обходиться без полимеров, которые выступают как совершенно новые материалы с уникальными свойствами. В последнее время темпы роста производства ВМС увеличиваются. Это касается таких химических соединений, как полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, полиэфиры, полиамиды и многие другие.

Широкий интерес к полимерам и большой объем промышленного производства синтетических высокомолекулярных соединений обусловлены уникальным комплексом их физико-механических свойств. Поэтому в науке о полимерах тесно переплетаются законы химии, физики и механики. Наряду с химией получения ВМС, разрабатывающей методы синтеза новых полимерных молекул, существуют и быстро развиваются их физика и механика, а также раздел химии, посвященный закономерностям химических превращений макромолекул, или химической модификации полимеров. Изучаются механизмы и скорости образования ВМС, их структура и свойства в твердой фазе, в растворах и расплавах, а также изменение свойств в условиях эксплуатации, разрабатываются методы переработки сырья в полимерные материалы и изготовления изделий из них.

Сырьевую базу текстильной промышленности составляют волокнообразующие полимеры природного и химического происхождения. С помощью химически активных синтетических материалов на основе ВМС разрабатываются новые способы модификации структуры и свойств природных волокон и изделий на их основе. Совершенствуется технология изготовления и отделки текстильных материалов за счет использования самых разнообразных полимерно-пленочных композиций, клеев, загущающих веществ и применения нетрадиционных методов закрепления красителей и отделочных препаратов на волокнистом материале.

Курс химии и физики полимеров включает в себя несколько разделов:

1) **химия полимеров** рассматривает методы синтеза полимеров, химические свойства полимеров различного строения, устанавливает взаимосвязь между химической природой исходных веществ и свойствами получаемого полимера;

2) **физика полимеров** изучает специфику строения полимерного тела, взаимосвязь этого строения со свойствами полимера, фазовое и физическое состояния и переходы полимерных тел;

3) **механика полимеров** устанавливает взаимосвязь между структурой полимера и его физико-механическими свойствами, а также рассматривает вопросы, связанные с законами течения полимерных тел.

Курс «Высокомолекулярные соединения» (физика и химия полимеров) базируется на знаниях, полученных студентами при изучении химии (особенно органической химии) и физики. Поэтому перед тем, как читать настоящее пособие, необходимо повторить основные положения указанных курсов.

Знание химии и физики ВМС необходимо всем, кто работает с текстильными материалами, ибо все волокна – природные (хлопок, лен, шерсть, шелк и др.), искусственные и синтетические (химические) суть полимеры! Без знания основных свойств полимеров и закономерностей их изменения невозможно ни производить текстильные материалы, ни изготавливать из них изделия, ни правильно их эксплуатировать.

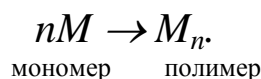
Разумеется, пособие не заменяет курс соответствующих лекций (в них материал дается существенно шире). Дополнительные сведения о ВМС можно найти в специализированной литературе, список которой приведен в конце пособия.

## **1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИИ ВМС И КЛАССИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ**

### ***1.1. ТЕРМИНОЛОГИЯ, НОМЕНКЛАТУРА И ОСОБЕННОСТИ ВМС***

По правилам ИЮПАК понятие *полимер* определяется как вещество, состоящее из молекул, характеризующихся многократным повторением одинаковых или разных атомов или групп атомов (*элементарных звеньев*), связанных друг с другом в количествах,

достаточных для того, чтобы комплекс свойств не менялся заметно при уменьшении или увеличении молекул на одно или небольшое число составных звеньев. Полимер состоит из молекул его низкомолекулярных аналогов, соединенных друг с другом  $n$  раз химическими связями, где  $n$  – **степень полимеризации**, показывающая количество элементарных звеньев в цепи, – может принимать очень большое значение (десятки и сотни тысяч). Наличие длинных цепных молекул, имеющих химические, то есть прочные, связи вдоль цепи и физические, то есть слабые, связи между цепями, является наиболее характерным признаком полимеров. Цепная молекула ВМС называется **макромолекулой**. Составляющие её низкомолекулярные повторяющиеся структурные единицы, или звенья, образованы низкомолекулярными веществами, способными к многократному соединению друг с другом в результате химической реакции синтеза. Эти вещества называют **мономерами**. Очевидно, что степень полимеризации, то есть число мономерных звеньев в одной макромолекуле, определяет молекулярную массу полимера, которая составляет десятки, сотни тысяч, а иногда и миллионы углеродных единиц и равна молекулярной массе исходного мономера, умноженной на степень полимеризации:



Кроме термина **полимер** ключевым в группе первичных терминов является понятие **олигомер** – вещество, состоящее из молекул, содержащих некоторое количество одного или более типов атомов или групп атомов (элементарных звеньев), соединенных друг с другом, и имеющее молекулярную массу от 500 до 5000 а.е.м.

Длительное время номенклатура высокомолекулярных соединений развивалась на основе рациональной номенклатуры. Название полимеров строилось по принципу: приставка «поли» плюс название мономера, например, поливинилхлорид, полиэтилен и др. С учетом укоренившихся традиций правилами ИЮПАК допускается использование некоторых, особенно часто употребляемых названий полимеров, для которых узаконены и сокращения.

Таблица 1

## Номенклатура полимеров

Формула	ИЮПАК	Рациональное	Сокращенное
1	2	3	4
$\begin{array}{c} -(CH_2-CH_2)_n \\ -(CH_2)_n \end{array}$	полиметилен	полиэтилен	ПЭ
$\begin{array}{c} -(CH-CH_2)_n \\   \\ CH_3 \end{array}$	поли-1-метилэтилен	полипропилен	ПП
$\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ -(C-CH_2)_n \\   \\ CH_3 \end{array}$	поли-1,1-диметилэтилен	полиизобутилен	ПИБ
$\begin{array}{c} -(CH-CH_2)_n \\   \\ OOCCH_3 \end{array}$	поли-1-ацетоксиэтилен	поливинилацетат	ПВА
$\begin{array}{c} -(CH-CH_2)_n \\   \\ Cl \end{array}$	поли-1-хлорэтилен	поливинилхлорид	ПВХ
$\begin{array}{c} -(CH-CH_2)_n \\   \\ OH \end{array}$	поли-1-гидроксиэтилен	поливиниловый спирт	ПВС
$-(CH=CH_2-CH_2)_n$	поли-1-бутенилен	полибутадиен	ПБО
$\begin{array}{c} -(CH-CH_2)_n \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	поли-1-фенилэтилен	полистирол	ПС
$\begin{array}{c} -(CH-CH_2)_n \\   \\ CN \end{array}$	поли-1-цианоэтилен	полиакрилонитрил	ПАН
$\begin{array}{c} -(CH-CH_2)_n \\   \\ COOCH_3 \end{array}$	поли-1-(метоксикарбонил)этилен	полиметилакрилат	ПМА
$\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ -(C-CH_2)_n \\   \\ COOCH_3 \end{array}$	поли-1-(метоксикарбонил)1-метилэтилен	полиметилметакрилат	ПММА

1	2	3	4
$\text{-(}\overset{\text{H}}{\underset{ }{\text{N}}}\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{-(CH}_2\text{)}_5\text{)}_n\text{-}$	полиимино-(1-оксогексаметилен)	поликапроамид	ПА
$\text{-(OCH}_2\text{CH}_2\text{OOC-}\langle\bigcirc\rangle\text{-CO)}_n\text{-}$	полиоксиэтиленокситерефталат	полиэтилентерефталат	ПЭТФ

Строение макромолекул ВМС зависит не только от химического состава молекул мономера, но и от способа синтеза. При этом невозможно представить себе случай, когда все образующиеся макромолекулы имели бы одинаковую степень полимеризации, то есть одинаковую молекулярную массу. В любом образце полимера присутствуют вместе макромолекулы разных размеров, то есть любое ВМС неоднородно по молекулярной массе. Эта **полимолекулярность** (или **полидисперсность**) является одним из основных понятий в химии и физике полимеров. Любой образец высокомолекулярного соединения может быть представлен набором отдельных фракций, состоящих из макромолекул приблизительно одинакового размера. Очевидно, что число таких фракций может быть бесконечно большим, и даже отдельную фракцию нельзя получить с абсолютно одинаковыми по размеру макромолекулами. Поэтому помимо средней молекулярной массы полимер может быть охарактеризован типом распределения по молекулярным массам, то есть **молекулярно-массовому распределению** (ММР). ММР оказывает существенное влияние на его физико-механические свойства.

Основными отличительными особенностями полимеров от низкомолекулярных соединений являются:

- высокая молекулярная масса;
- отсутствие газообразного агрегатного состояния в силу значительной энергии межмолекулярного взаимодействия, которая существенно превышает энергию химической связи в главных цепях макромолекул полимера;
- полидисперсность, то есть разновеликость макромолекул в составе полимера одной химической природы. Поэтому молекулярная масса ВМС не является постоянной, а представляет собой среднюю величину;

– аномально высокое значение вязкости растворов полимеров; растворение ВМС с предварительным набуханием, то есть односторонней диффузией молекул растворителя в полимерную массу;

– двойственность свойств ВМС: в химических реакциях во взаимодействие могут вступать как макромолекулы в целом, так и их отдельные элементарные звенья;

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

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

## ***1.2. КЛАССИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ***

**По происхождению** полимеры принято делить на *природные* и *синтетические*. К природным полимерам относятся натуральный каучук и гуттаперча, макромолекулы которых построены из остатков изопрена (полиизопрены), целлюлоза, крахмал, белковые вещества, нуклеиновые кислоты. Ассортимент синтетических полимеров чрезвычайно широк и постоянно пополняется все новыми представителями этого класса химических веществ.

**По химическому строению** макромолекул полимеры делятся на *органические*, *элементоорганические* и *неорганические*. Следует, правда, оговориться, что точное разграничение этих трех классов очень затруднительно, так как имеется множество соединений, занимающих по химическому составу промежуточное положение между перечисленными выше группами.

К *органическим* полимерам относятся соединения, содержащие кроме атомов углерода атомы водорода, кислорода, азота, серы, галогенов, причем также и те, в которых кислород, азот или сера входят в состав главной цепи.

К *элементоорганическим* полимерам относятся соединения, цепи которых построены из атомов углерода и гетероатомов (за исключением атомов азота, серы и кислорода); соединения с неорганическими цепями, если они содержат боковые группы с атомами углерода, присо-



единенными непосредственно к цепи; соединения, главная цепь которых состоит из атомов углерода, а в боковые группы входят гетероатомы (за исключением атомов азота, серы, кислорода и галогенов), непосредственно соединенные с углеродными атомами цепи.

*Неорганические* полимеры – это полимеры, не содержащие атомов углерода.

Полимеры принято делить на *гомо-* и *гетероцепные* в зависимости от природы атомов, входящих в главную цепь полимера. У гомоцепных главная цепь состоит из одинаковых атомов, у гетероцепных – из двух и более. Органические гомоцепные (карбоцепные) полимеры подразделяют на различные классы в зависимости от природы бокового (при атомах углерода, образующих цепь) заместителя: углеводороды, галогенпроизводные, спирты, кислоты, эфиры, нитрилы, альдегиды, кетоны и т.д. Органические гетероцепные полимеры подразделяются на классы в зависимости от природы группировки, повторяющейся в главной цепи (табл. 2).

Таблица 2

Классы гетероцепных полимеров

Повторяющаяся группа	Формула	Класс полимеров
Простая эфирная	$-\text{O}-$	Простые полиэфиры
Сложная эфирная	$\begin{array}{c} -\text{C}-\text{O}- \\    \\ \text{O} \end{array}$	Сложные полиэфиры
Амидная	$\begin{array}{c} -\text{NH}-\text{C}- \\    \\ \text{O} \end{array}$	Полиамиды
Уретановая	$\begin{array}{c} -\text{NH}-\text{C}-\text{O}- \\    \\ \text{O} \end{array}$	Полиуретаны
Ангидридная	$\begin{array}{c} -\text{C}-\text{O}-\text{C}- \\    \quad    \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	Полиангидриды
Ацетальная	$\begin{array}{c}   \\ -\text{C}-\text{O}- \\   \\ \text{O}- \end{array}$	Полиацетали

Эти группировки могут быть разделены алифатическими или ароматическими радикалами. Полимеры с системой сопряженных связей также могут быть алифатическими и ароматическими.

Классификация текстильных волокон обычно основывается на делении по химическому составу слагающих их веществ, происхождению или способу выработки. В зависимости от происхождения все волокна делятся на два типа: натуральные, развивающиеся на растениях, коже животных и т.п., и искусственные, изготавливаемые заводским путем на основе различных химических и физических процессов. В отечественной технической литературе получил распространение термин **химические волокна** в приложении ко всем искусственным волокнам. При этом за волокнами, полученными на заводах из природного сырья (целлюлозы, белков), сохраняется термин **искусственные волокна** (например, вискозные, ацетатные и т.п.), а волокна, изготовленные из синтетических полимеров, называются синтетическими (например, полиамидные, полиэфирные, полиакрилонитрильные и многие другие).

### 1.3. СТРУКТУРА ЦЕПЕЙ И СТРОЕНИЕ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИМЕРА

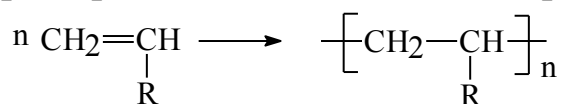
По структуре цепей различают *регулярные* и *нерегулярные* полимеры.

По характеру пространственного расположения группировок элементарных звеньев различают *стереорегулярные* и *стереонерегулярные (атактические)* полимеры.

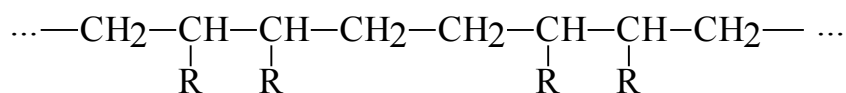
Регулярность строения цепи обеспечивается однотипностью взаимосвязи элементарных звеньев. Различают два типа взаимодействия элементарных звеньев: “голова к голове” (или  $\alpha, \alpha$ ) и “голова к хвосту” (или  $\alpha, \beta$ ).

Регулярным является полимер, на всем протяжении макромолекул которого имеет место один из этих двух типов сочетания элементарных звеньев.

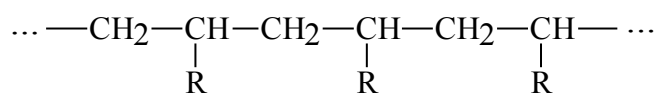
Рассмотрим пример. Схема синтеза полимера такова:



Полимер, регулярно построенный по типу “голова к голове”, будет иметь следующую структурную цепь:



Полимер регулярного строения, элементарные звенья которого соединены по типу “голова к хвосту”, будет иметь такую структуру цепи:

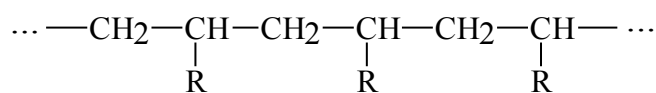


В данном случае за головную (или  $\alpha$ ) группировку нами условно принята группировка  $-\text{CH}_2-$ , а за хвостовую (или  $\beta$ ) – группировка  $\underset{\text{R}}{\text{CH}}$ .

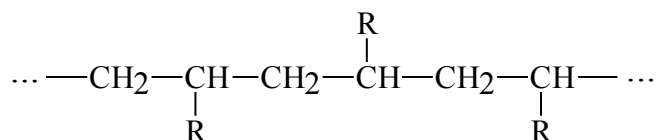
Если же в макромолекуле встречаются оба типа соединения элементарных звеньев, то полимер построен нерегулярно.

Стереорегулярные полимеры имеют регулярное строение цепи, построенной по типу “голова к хвосту”.

Стереорегулярные полимеры подразделяются на *изотактические* и *синдиотактические*. У изотактических атомы или группы атомов располагаются в пространстве одинаково. В этом случае макромолекулы полимера состоят из стереоизомерных элементарных звеньев, относящихся к одному стерическому ряду, синдиотактические – из регулярно чередующихся звеньев, относящихся к противоположным стерическим рядам. Поэтому одинаковые группировки у синдиотактических полимеров в пространстве регулярно чередуются. На плоскости это можно изобразить следующим образом:



изотактический полимер



синдиотактический полимер

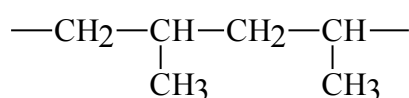
Стереорегулярные полимеры обладают наиболее ценными физико-механическими свойствами, поэтому на практике стремятся получить именно их. Для синтеза используют стереоспецифические

катализаторы Циглера-Натта, которые представляют собой комплексы, получаемые при взаимодействии металлоорганических соединений 1 – 3 групп периодической системы Д.И. Менделеева с хлоридами металлов 4 – 7 групп с переходной валентностью, легко образующими координационные связи.

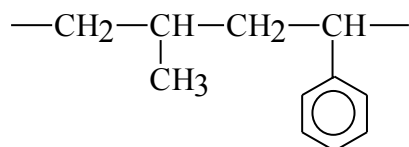
#### 1.4. ТИПЫ ПОЛИМЕРОВ

По характеру элементарных звеньев различают два типа полимеров: *гомополимеры* и *сополимеры*.

*Гомополимеры* получают из мономеров одной химической природы, поэтому они имеют в составе макромолекул однотипные элементарные звенья:

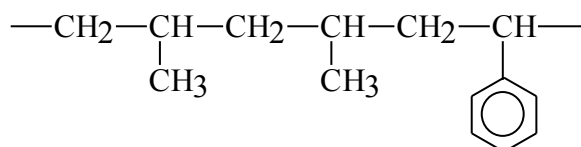


*Сополимеры* получают совместной полимеризацией двух или более мономеров, поэтому они содержат в своем составе элементарные звенья двух или нескольких типов. Сополимеры получают с целью достижения желаемого комплекса свойств – хорошей окрашиваемости, растворимости в тех или иных растворителях и т.д.

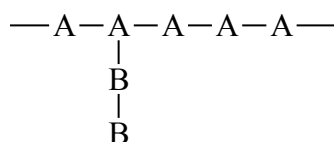


Сополимеры подразделяются на *статистические*, *привитые* и *блок-сополимеры*.

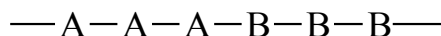
*Статистические* сополимеры содержат в своем составе нерегулярно чередующиеся элементарные звенья двух и более типов:



*Привитые* – характеризуются наличием главной цепи макромолекулы с элементарными звеньями одного типа и боковых ответвлений со звеньями другой химической природы:



*Блок-сополимеры* состоят из блоков элементарных звеньев двух и более типов:



## 2. СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ

Синтез полимеров осуществляется путем проведения реакций *полимеризации* и *поликонденсации*. Исходными веществами при этом являются *мономеры*, а продуктами реакций – полимеризационные и поликонденсационные смолы.

### 2.1. МОНОМЕРЫ И ТРЕБОВАНИЯ К НИМ

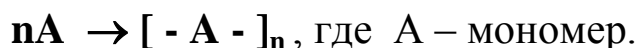
**Мономерами** называют низкомолекулярные вещества, путем соединения которых получают макромолекулы полимеров. Для осуществления реакции многократного соединения необходимо, чтобы мономер содержал либо кратную связь, либо неустойчивый цикл, либо подвижный атом водорода, либо не менее двух реакционноспособных функциональных групп.

Простейшие мономеры – этилен, бутилен – получают из нефти и газов, бензол – из каменноугольной смолы. Более сложные мономеры синтезируют из простейших (схемы 1,2 на с.14,15).

### 2.2. РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

**Полимеризацией** называют процесс соединения между собой молекул мономеров, содержащих кратную связь или неустойчивый цикл. Реакция протекает без выделения побочных продуктов, поэтому химический состав элементарного звена полимера и молекулы мономера одинаков.

В общем виде схема реакции полимеризации может быть изображена так:



Реакции полимеризации подразделяются на реакции *цепной* и *ступенчатой (миграционной)* полимеризации. Их отличие заключается в том, что цепная полимеризация протекает с образованием активных частиц – радикалов или ионов (катионов или анионов), а ступенчатая идет за счет межмолекулярного взаимодействия, вклю-

чающего миграцию, то есть перемещение атома из молекулы в молекулу.

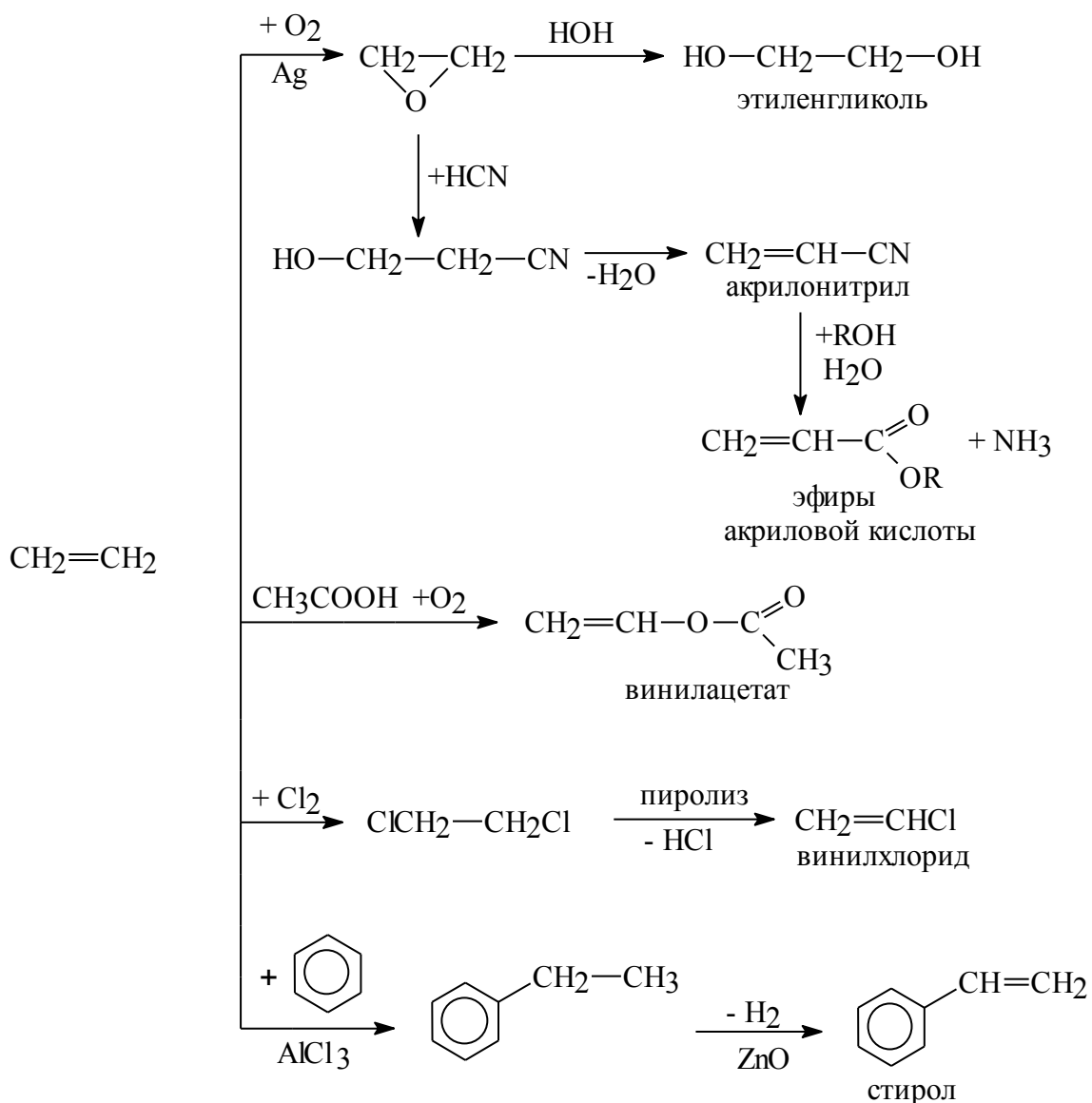
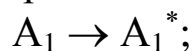


Схема 1. Получение мономеров для синтеза волокнообразующих полимеров из этилена

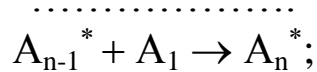
*Цепная полимеризация* протекает, как и все цепные реакции, через 3 основные стадии:

1) *образование активного центра (инициирование)* заключается в сообщении молекуле мономера активности:



2) *рост цепи*, то есть последовательное многократное присоединение молекул мономера к активному центру с сохранением активности растущей частицы:





3) обрыв цепи – снятие активности:

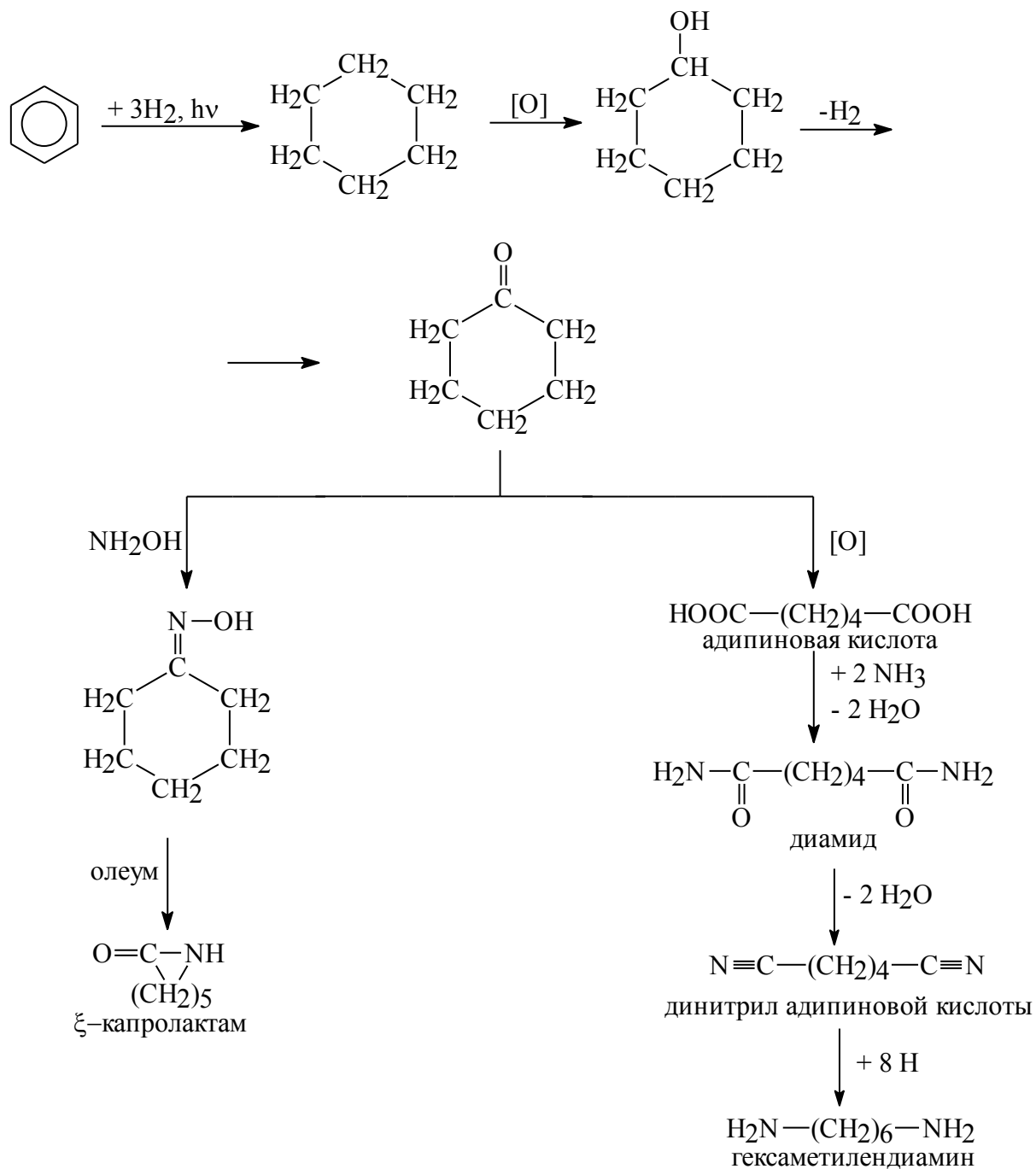
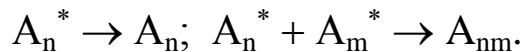
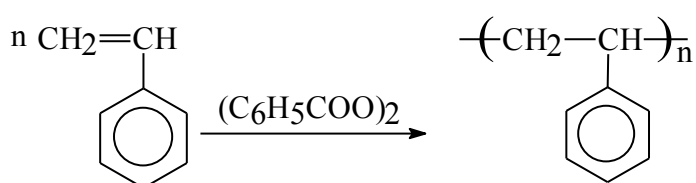


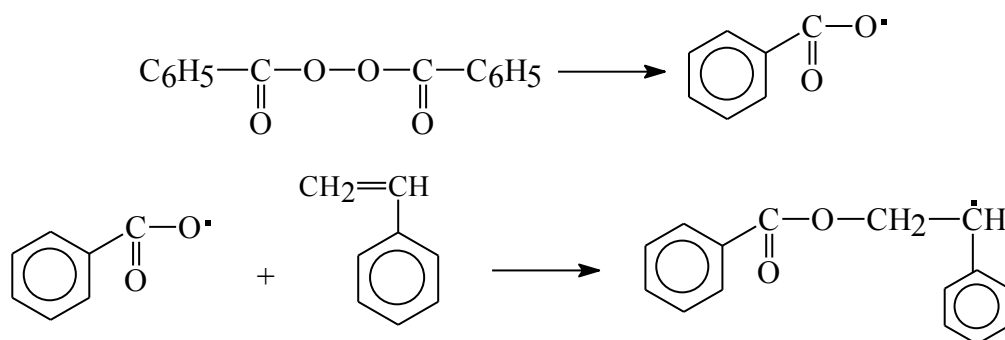
Схема 2. Получение мономеров для синтеза волокнообразующих полимеров из бензола

В случае *цепной радикальной полимеризации* активный центр и все образующиеся активные частицы являются радикалами, то есть электронейтральными частицами, несущими неспаренный электрон. При *цепной ионной полимеризации* активным центром является ион (карбокатион или карбанион). Указанный механизм реакции характеризуется высокой скоростью протекания, при этом лимитирующей стадией процесса является стадия образования активного центра. Этот этап может быть стимулирован некоторыми физическими и химическими воздействиями: нагреванием, ионизирующим излучением, светом, а также действием веществ, способных легко распадаться с образованием свободных радикалов – инициаторов, в роли которых выступают перекисные, азо- и диазосоединения. Соответственно различают следующие виды реакции цепной радикальной полимеризации: термическую, радиационную, фотохимическую и инициированную. Способность непредельных соединений к полимеризации зависит от расположения двойных связей, от характера и числа заместителей. Механизм, по которому полимер способен полимеризоваться, зависит от электронной плотности двойной связи и от поляризации молекул мономера. По радикальному механизму полимеризуется большое число мономеров.

Рассмотрим механизм цепной радикальной инициированной полимеризации стирола в присутствии инициатора – перекиси бензоила.



*Стадия 1*

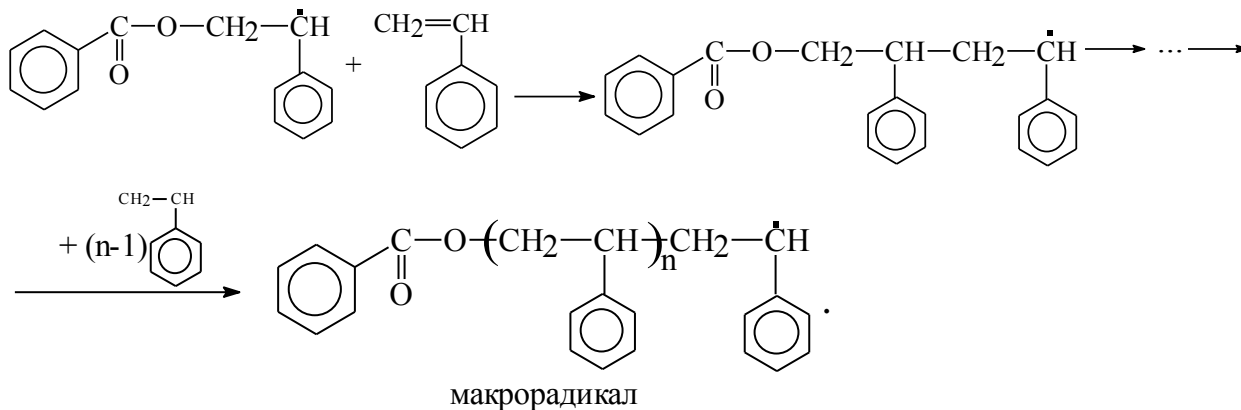


Механизм взаимодействия радикала перекиси бензоила с молекулой мономера таков: разрывается  $\pi$ -связь группировки  $\text{CH}_2=\text{C} <$  ;



один электрон, принадлежавший этой связи, вместе с неспаренным электроном кислорода радикала образует  $\sigma$ -связь между кислородом и группой  $-\text{CH}_2-$ . У углеродного атома, находящегося в конце цепи, оказывается неспаренный электрон, при этом образуется продукт сочетания радикала инициатора и мономера – активный центр.

### Стадия 2

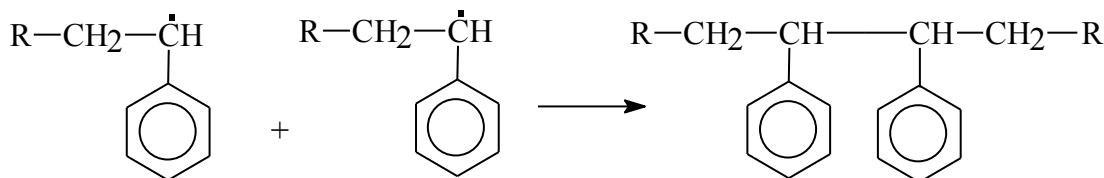


Рост цепи протекает по тому же механизму, что и образование активного центра. Поэтому в результате последовательного взаимодействия молекул мономера с растущим радикалом образуется макрорадикал с неспаренным электроном в конце цепи.

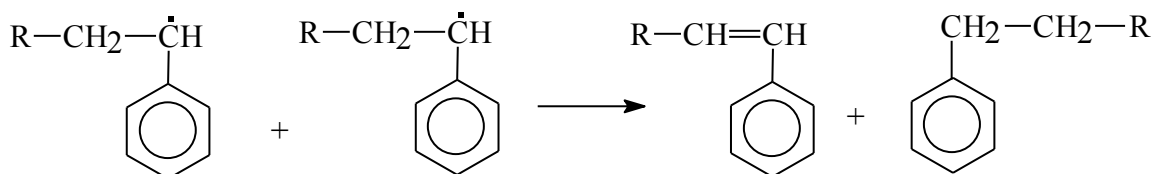
### Стадия 3

Обрыв цепи при радикальной полимеризации является результатом взаимодействия радикалов и может осуществляться путем:

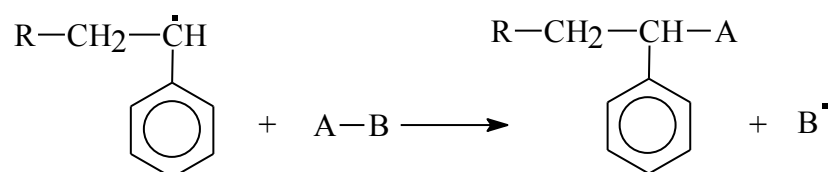
а) рекомбинации – соединения двух макрорадикалов за счет неспаренных электронов, в результате чего образуется неактивная макромолекула:



б) диспропорционирования – взаимодействия двух макрорадикалов, в результате которого образуются две макромолекулы полимера, на конце одной из которых имеется двойная связь:



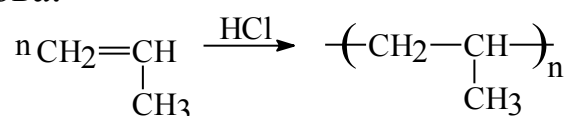
в) реакции передачи цепи – взаимодействия макрорадикала с какой-либо неактивной частицей (молекулой мономера, полимера, растворителя), в результате чего образуется новая активная частица, дающая начало росту новой цепи:



Если вещество А-В является макромолекулой полимера, то разрыв связи может произойти в середине цепи, что в дальнейшем приведет к образованию разветвленной макромолекулы полимера.

*Цепная ионная полимеризация* также включает 3 стадии, но активным центром является ион. Ионная полимеризация протекает в присутствии катализаторов, выбор которых зависит от природы исходного мономера. Мономеры, содержащие электронодонорные заместители, способны только к катионной полимеризации, а в качестве катализаторов используются соединения – доноры протонов (сильные минеральные кислоты и их соли). Мономеры с электроноакцепторными заместителями способны только к анионной полимеризации, катализаторами которой являются вещества – доноры электронов (щелочные металлы, их основания, амиды и гидриды).

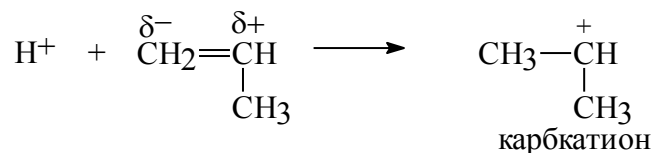
В качестве примера реакции катионной полимеризации рассмотрим синтез полипропилена в присутствии соляной кислоты. Схема синтеза такова:



### *Стадия 1*

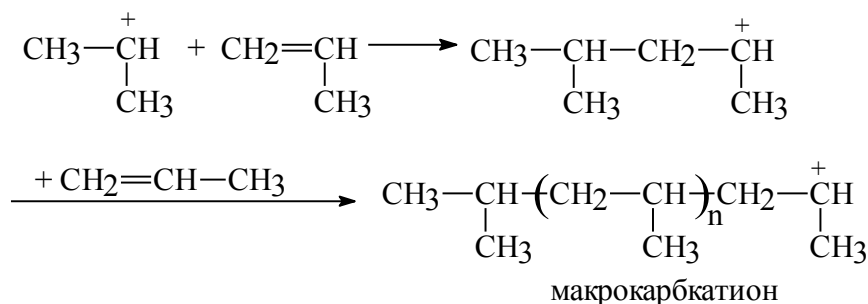
Взаимодействие электроноакцепторной частицы – протона – с молекулой мономера протекает следующим образом: при разрыве π-связи в мономере оба составляющих ее электрона образуют σ-связь, соединяющую водород с углеродом группы =CH<sub>2</sub>, поэтому дефицит электронов у углеродного атома группы =CH– проявляется в виде положительного заряда:





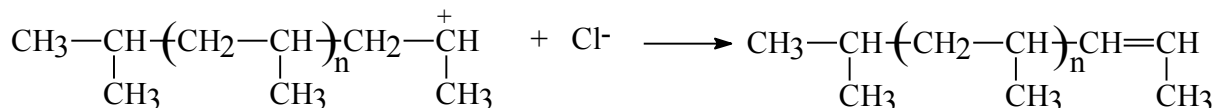
### Стадия 2

Рост цепи протекает по тому же механизму, что и образование карбокатиона, поэтому активность макрокарбокатиона проявляется в конце цепи:



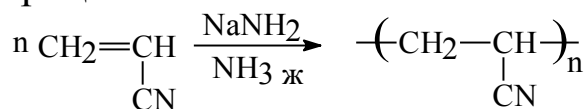
### Стадия 3

Обрыв цепи происходит за счет взаимодействия макрокарбокатиона с анионом катализатора, при этом катализатор регенерируется:

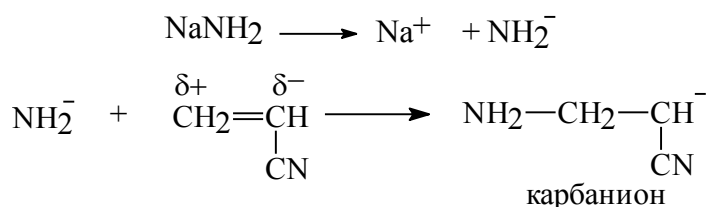


Механизм анионной полимеризации рассмотрим на примере синтеза полиакрилонитрила в среде жидкого аммиака, который обеспечивает обрыв цепи, и в присутствии в качестве катализатора амида натрия.

Схема этого процесса такова:

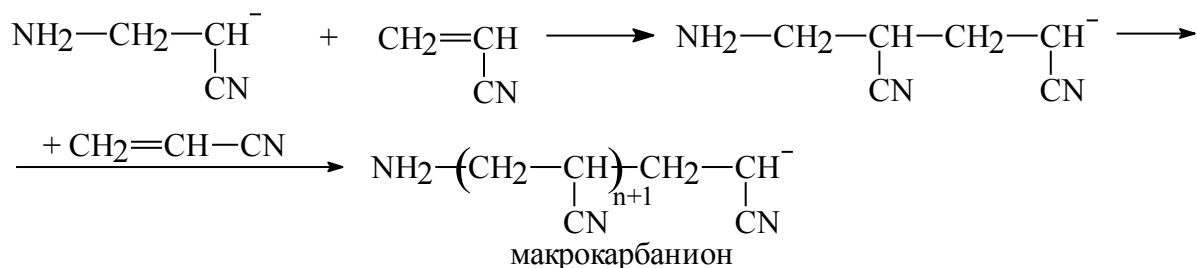


### Стадия 1



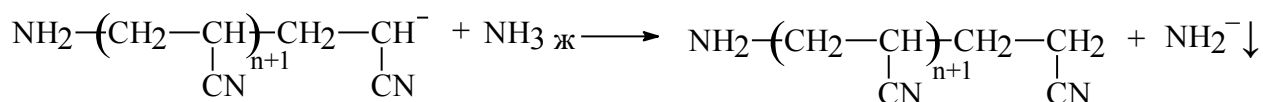
Соединение электронодонорной частицы  $\text{NH}_2^-$  с молекулой мономера происходит за счет двух ее электронов, дающих отрицательный заряд. Поэтому углеродный атом в конце цепи приобретает отрицательный заряд в результате высвобождения двух электронов при разрыве  $\pi$ -связи мономера.

### Стадия 2



Данная стадия протекает по тому же механизму, что и стадия 1, поэтому активность макрокарбаниона проявляется в конце цепи.

### Стадия 3

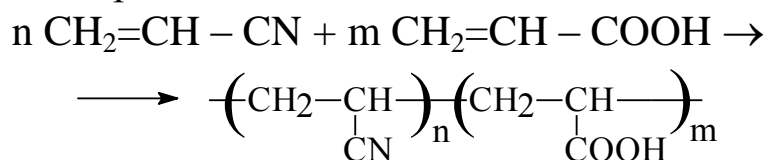


Стадия 3 имеет место, если среда содержит вещества, обеспечивающие обрыв цепи. В данном случае – жидкий аммиак.

При отсутствии в реакционной системе веществ, обеспечивающих обрыв цепи, стадия 3 может не наступить вплоть до полного исчерпания мономера. Получающиеся при этом так называемые «живые полимеры» или «живые олигомеры» способны инициировать дальнейшую полимеризацию, а добавление к ним любых мономеров приводит к получению ВМС с разнообразными функциональными группами. Кроме того, в связи с отсутствием самопроизвольного обрыва цепи при анионной полимеризации можно получить монодисперсные по молекулярной массе полимеры.

**Сополимеризация**, или совместная полимеризация, – это полимеризация двух или большего числа мономеров разного строения. Подбирая различные соотношения мономеров, можно в широких пределах изменять свойства синтезируемого полимера. Кроме того, некоторые непредельные полимеры, неспособные к отдельной полимеризации, легко полимеризуются совместно с другими непредельными соединениями. При сополимеризации можно получить полимеры линейного, разветвленного и сетчатого строения. Примером сополимеризации может служить получение сополимеров полиакрилонитрила (ПАН). Чистый ПАН не имеет гидрофильных групп, очень гидрофобен и плохо окрашивается, поэтому производят его сополимеризацию с акриловой кислотой. Наличие гидрофильных карбоксильных групп –COOH, способных к диссоциации

в водной среде, повышает гидрофильность ПАН-волокна и придает ему способность окрашиваться:



*Ступенчатая полимеризация* – это процесс, протекающий за счет постепенного присоединения молекул мономера друг к другу путем миграции какого-либо подвижного атома, в частности водорода, от одной молекулы к другой. При этом межмолекулярное взаимодействие может идти и при раскрытии неустойчивых циклов. В результате ступенчатого синтеза полимера его растущая цепь после каждого акта присоединения остается устойчивым соединением, процесс образования ВМС протекает ступенями, молекулярная масса нарастает скачкообразно.

В общем виде механизм ступенчатой полимеризации можно представить:

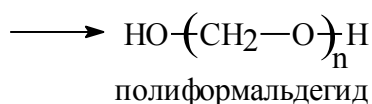
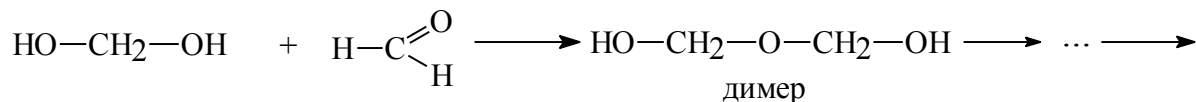
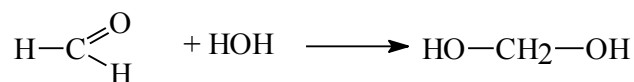


.....

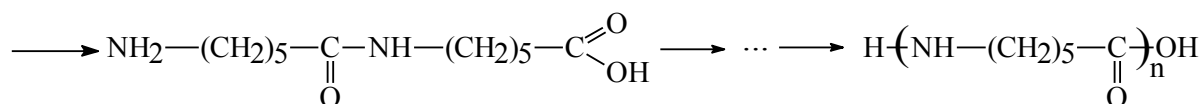
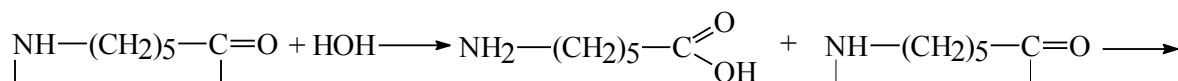
$A_{n-1} + A_1 \rightarrow A_n$ , где  $A_1$  – мономер,  $A_2$  – димер и т.д.,  $A_n$  – полимер.

Реакции ступенчатой полимеризации стимулируются активатором, в качестве которого нередко используется вода, вводимая в небольших количествах в реакционную массу.

*Ступенчатая полимеризация формальдегида*

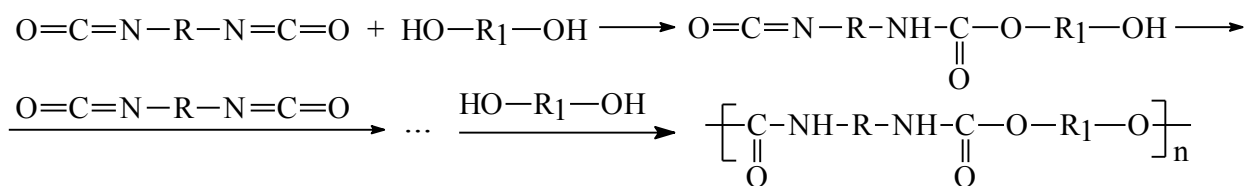


*Синтез поликапролактама*



Данное соединение используется в качестве волокнообразующего полимера в производстве волокна *капрон*.

### Синтез полиуретанов



Готовый полимер используется для производства *спандекс-волокон*.

## 2.3. РЕАКЦИИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

**Поликонденсацией** называют процесс взаимодействия молекул мономеров, содержащих не менее двух реакционноспособных функциональных групп или подвижный атом водорода. Реакция идет с выделением побочного низкомолекулярного продукта, поэтому химический состав элементарного звена полимера отличается от состава исходного мономера.

Реакции поликонденсации всегда идут по ступенчатому механизму. В этом проявляется их сходство с реакциями ступенчатой полимеризации.

В общем виде схема реакции может быть представлена:

$a\text{Aa} + b\text{Bb} \rightarrow a[\text{AB}]_n + \text{пав}$ , где  $a\text{Aa}$  и  $b\text{Bb}$  – мономеры,  $a$  и  $b$  – функциональные группы, приводящие к низкомолекулярному соединению  $\text{ав}$ .

Поликонденсацией из мономеров с двумя функциональными группами получают полимеры линейного строения, так как макромолекула может расти только в двух направлениях. Если мономер имеет три и более реакционноспособные группы, то получают разветвленные и сетчатые ВМС.

Полимеризация может быть равновесной (обратимой) и неравновесной. В первом случае образовавшееся низкомолекулярное вещество может реагировать с полимером, разрушая его (например, вода и полиэфир), во втором – нет. При обратимой поликонденсации при некоторых условиях устанавливается равновесие, которому соответствует образование полимера с определенной молекулярной массой. Для получения продуктов более высокой молекулярной массы необходимо, во-первых, удалять из системы обра-

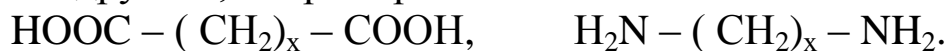
зующиеся низкомолекулярные побочные продукты; во-вторых, применять строго эквивалентные соотношения функциональных групп, то есть использовать стереохимические соотношения исходных соединений. Избыточное количество одного из исходных веществ всегда приводит к образованию полимеров с низкой молекулярной массой. Как правило, продукты поликонденсации имеют меньшую молекулярную массу в сравнении с полимеризацией:  $M=20000 - 50000$ .

Кроме того, различают гомо- и гетерополиконденсацию.

1. *Гомополиконденсация* – процесс образования полимера из одного мономера, содержащего функциональные группы, способные реагировать между собой, например



2. *Гетерополиконденсация* – процесс образования полимера из двух или более мономеров, при котором функциональные группы одного мономера способны вступать в реакцию с функциональными группами другого, например



С помощью реакций поликонденсации можно получать полиамиды, простые и сложные полиэфиры, полиалкилены и полиалкиленфенилены.

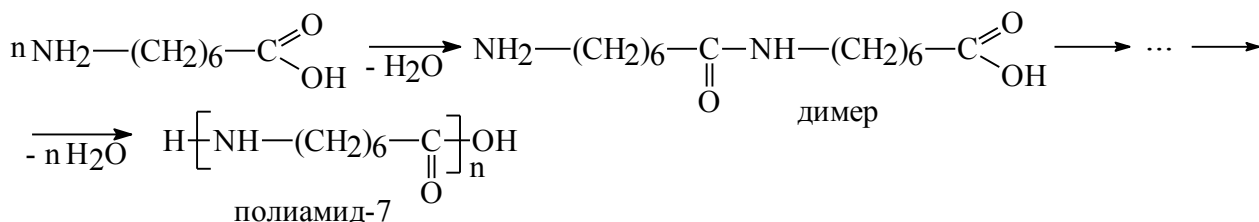
**Полиамиды** – ВМС, в макромолекулах которых чередуются карбамидные группы  $-\text{NH}-\text{CO}-$  и метиленовые группы  $(-\text{CH}_2-)_x$ , количество последних может быть различно.

Названия полиамидов составляют из слова “полиамид” с добавлением числа, указывающего количество атомов углерода в исходном мономере (полиамид-10) (гомополиконденсация).

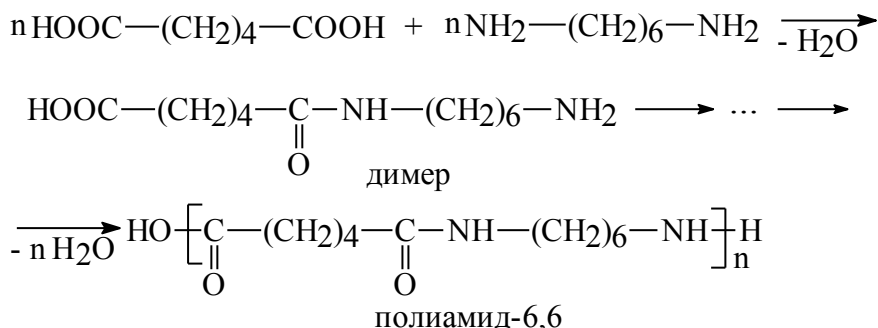
В случае гетерополиконденсации указывают количество атомов углерода в каждом из мономеров (полиамид-10,11).

Карбамидная группа обладает высокой полярностью, в результате чего между макромолекулами полиамида могут образоваться водородные связи, поэтому полиамиды обладают высокой прочностью, низкой растворимостью и высокой эластичностью, несмотря на относительно низкую молекулярную массу ( $M=8000-25000$ ).

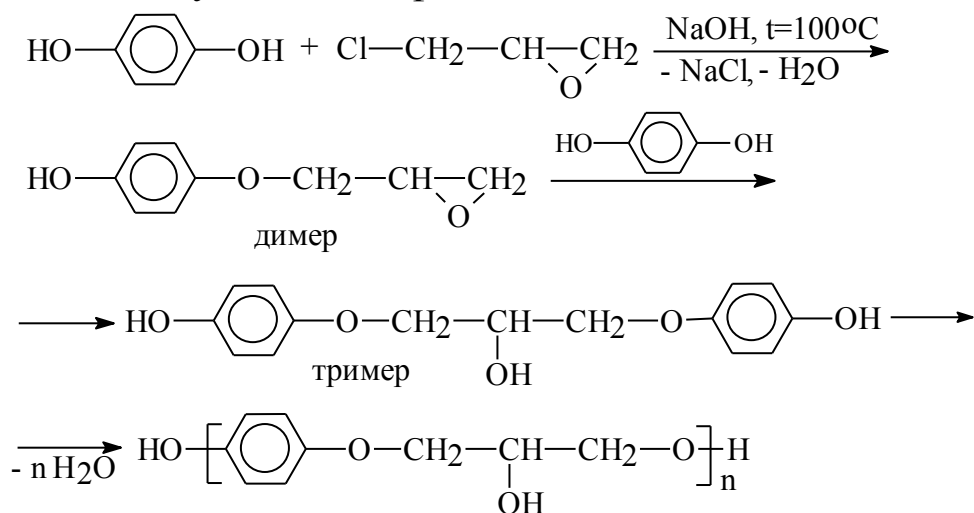
Приведем в качестве примера *полиамид-7* – продукт, полученный в результате гомополиконденсации и являющийся волокнообразующим полимером для производства волокна *энант*:



*Полиамид – 6,6* – продукт реакции гетерополиконденсации, используемый для производства волокна *амид*:



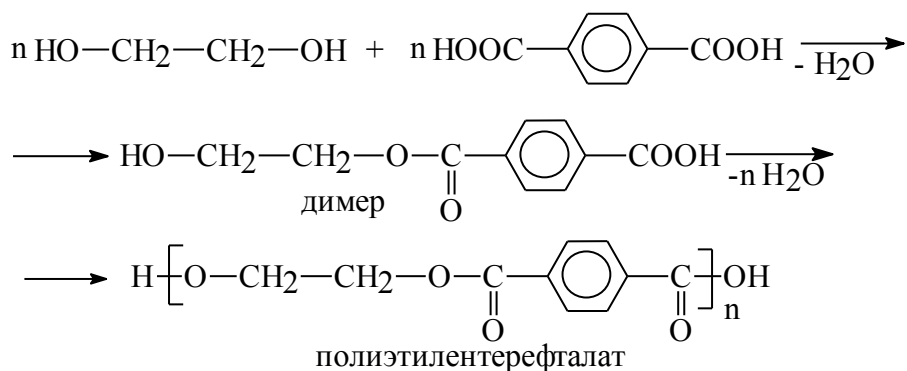
*Простые полиэфиры* – это полимеры, содержащие в своем составе простую эфирную группу –O–. В настоящее время они получили широкое распространение как эпоксидные смолы для производства лаков, красок, электроизоляционных материалов. Их получают на основе двухатомных фенолов и эпокисоединений:



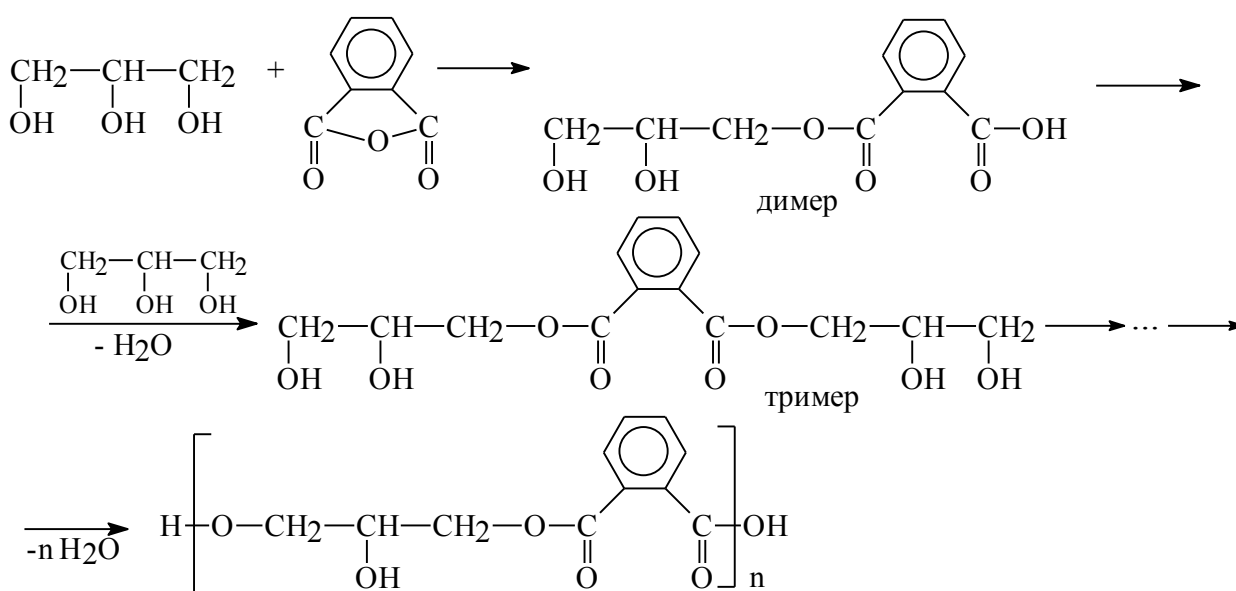
*Сложные полиэфиры* – это полимеры, содержащие в своем составе сложную эфирную группировку –CO–O– и получаемые по реакции полиэтерификации.

*Полиэтилентерефталат* является основой для получения волокна *лавсан*, его синтезируют из этиленгликоля и терефталевой кислоты:





*Глифталевая смола* широко используется для производства лаков и клея. Исходными веществами для синтеза являются глицерин и ангидрид ортофталевой кислоты:

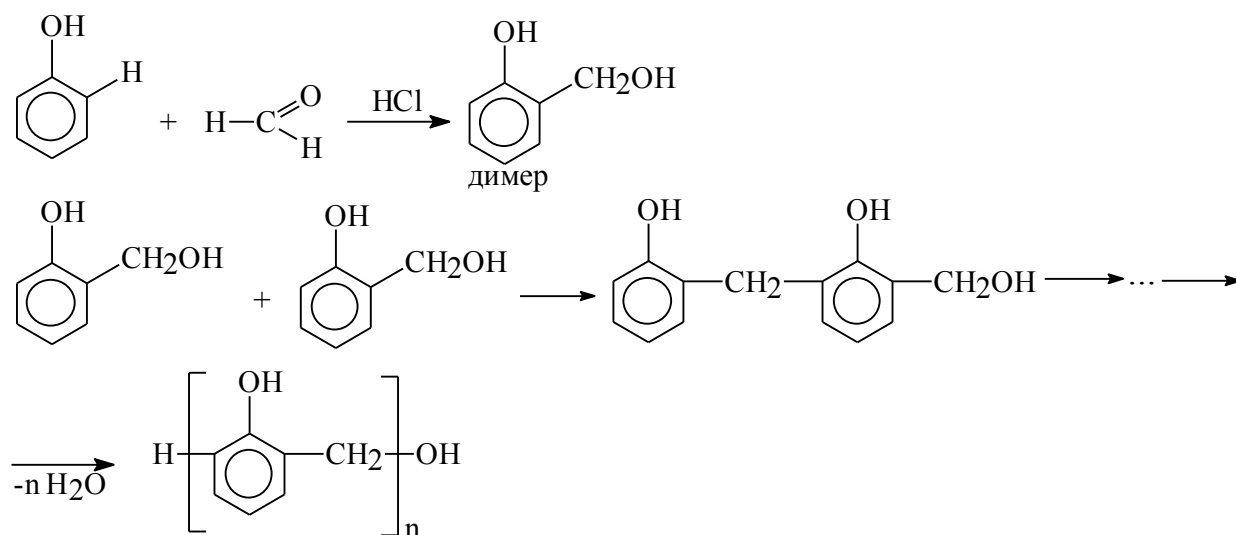


### **Полиалкилены и полиалкиленфенилены**

*Фенолформальдегидные смолы* получают при различных соотношениях фенола и формальдегида и в присутствии катализаторов различной природы. В зависимости от структуры полимера различают три типа фенолформальдегидных смол:

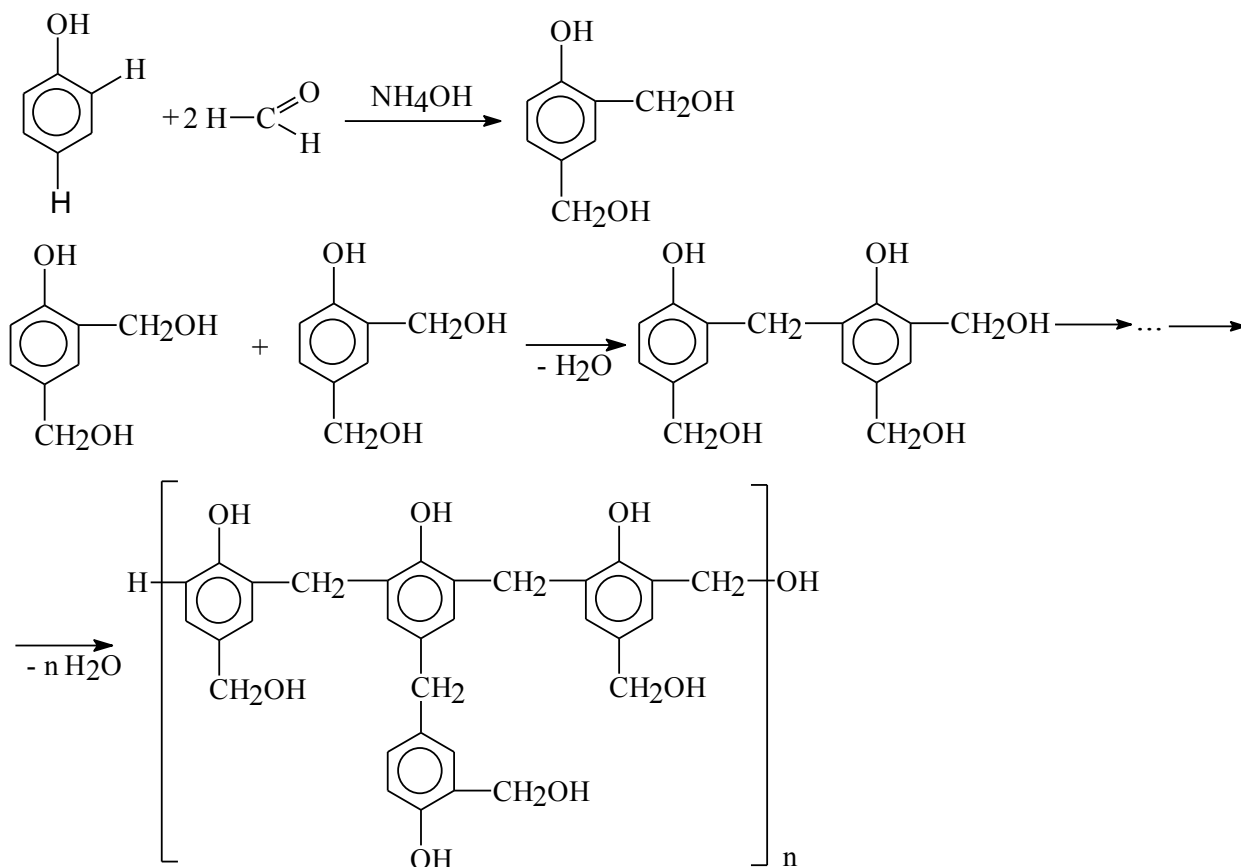
- новолак (новолачная смола) – имеет линейную структуру;
- резол (резольная смола) – разветвленную структуру;
- резит – пространственную сетчатую структуру.

При некотором избытке фенола и в присутствии кислого катализатора образуется *новолачная смола*, при этом вначале синтезируется монометилолфенол, который затем подвергается поликонденсации:

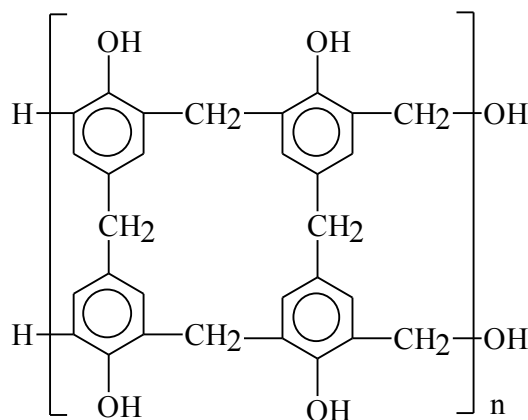


Смола растворима в спирте, ацетоне и в ряде других растворителей, широко применяется для производства лаков.

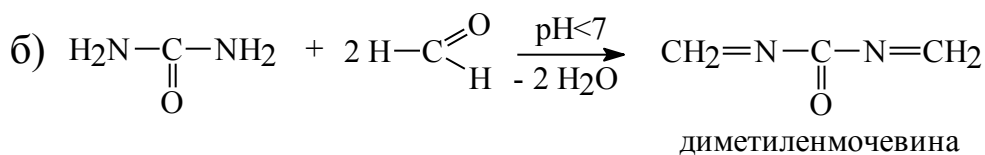
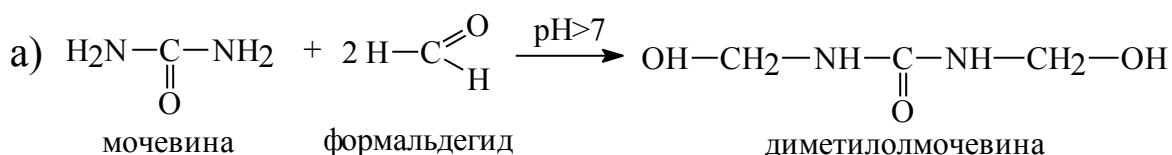
При поликонденсации фенола с избытком формальдегида и в присутствии слабощелочного катализатора получают *резольную смолу*:



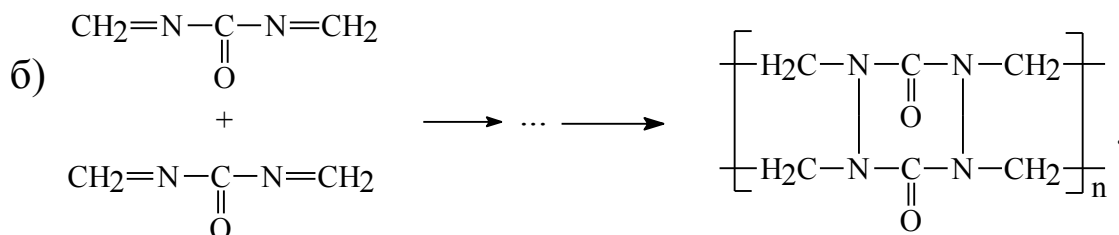
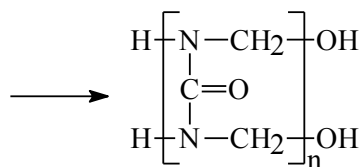
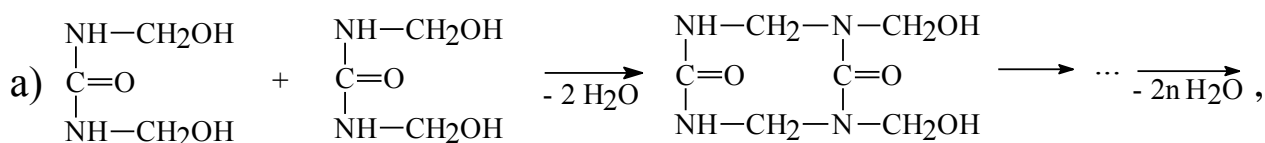
При использовании избытка формальдегида и в присутствии щелочного катализатора, а также при нагревании резола получают полимер сетчатого строения – *резит*:



Мочевиноформальдегидные смолы различного строения получают в результате поликонденсации мочевины и формальдегида:



В ходе синтеза из полученных продуктов могут образовываться полимеры линейного, разветвленного и сетчатого строения за счет взаимодействия по двойным связям, а также за счет реакций по OH – в метилольных группах:



В текстильной промышленности для придания несминаемости и безусадочности тканям и в швейном производстве для придания формоустойчивости деталям одежды широко используется продукт

под техническим названием *карбамол*, который представляет собой водную пасту диметиллолмочевины.

## **2.4. ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ**

Процессы полимеризации и поликонденсации отличаются характером используемых мономеров и получаемых продуктов, особенностью протекания реакции, механизмом роста цепи. В табл. 3 приведены основные характеристики этих процессов.

Таблица 3

Характеристика процессов полимеризации и поликонденсации

Параметры процесса	Полимеризация	Поликонденсация
1	2	3
Характеристика процесса	Цепной процесс	Ступенчатый
Механизм процесса	Последовательное присоединение молекул мономера к активному центру растущей полимерной цепи по ионному или радикальному механизму	Замещение (промежуточные продукты на отдельных стадиях могут быть выделены и охарактеризованы)
Обратимость реакции	Необратима	Возможна обратимость
Выделение низкомолекулярных продуктов	Не выделяются	Выделяются в большинстве случаев и могут сдвигать равновесие реакции в сторону образования исходных веществ
Строение составного звена	Эквивалентно строению мономера	В большинстве случаев отличается от строения исходного мономера вследствие выделения низкомолекулярных продуктов

1	2	3
Исчезновение молекул мономера	В конце процесса	На ранних стадиях процесса
Зависимость молекулярной массы полимера от степени конверсии	Средняя молекулярная масса не зависит от степени конверсии, и высокомолекулярный полимер присутствует при низкой степени конверсии	Средняя молекулярная масса зависит от степени конверсии, и высокомолекулярный полимер присутствует при высокой степени конверсии

## **2.5. ОСНОВНЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ**

Промышленный синтез полимеров может осуществляться с использованием различных технических приемов, которые в значительной степени ответственны за формирование структуры и свойств полимеров. В зависимости от принятой технологии синтеза при неизменном механизме реакции могут существенно изменяться молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение полимеров, соотношение в макромолекуле звеньев различной структуры и их взаимное расположение. Это влияет на вязкость растворов и расплавов полимера, которая определяет условия его переработки, отчего в конечном счете зависят его эксплуатационные свойства: прочность, плотность, твердость, эластичность и др. Способ получения определяет наличие примесей в готовом полимере (инициаторов, стабилизаторов, ингибиторов и т. п.), которые, оставшись в полимере, значительно влияют не только на вышеуказанные свойства, но и на стойкость полимера к окислительным, тепловым и другим воздействиям.

Среди технических методов осуществления цепной полимеризации выделяют газовую полимеризацию, полимеризацию в массе жидкого и твердого мономеров, эмульсии или суспензии. Ступенчатую полимеризацию обычно осуществляют в расплаве мономера, а также в

растворе на границе раздела фаз двух несмешивающихся растворителей и в твердой фазе мономера или олигомеров.

*Полимеризация в газовой фазе* – это полимеризация, при которой мономер находится в газовом состоянии (например, полимеризация этилена). При этом реакция происходит при низких или очень высоких давлениях. Соответственно получают полиэтилен низкого или высокого давления. Инициатором процесса служат кислород или газообразные пероксиды.

*Полимеризацию или поликонденсацию в блоке или в массе* (обычная полимеризация или поликонденсация) проводят в массе жидкого мономера (или мономеров). Если образующийся полимер растворим в мономере, то постепенно в ходе реакции вязкость среды увеличивается и в результате образуется сплошной монолитный блок полимера. Если полимер растворим в мономере, то он получается в виде порошка или пористого тела.

Механизм полимеризации в массе мономера может быть различным и определяется природой возбудителя процесса и мономера. Полимеризацию в массе широко используют в промышленности. Это обусловлено несколькими причинами:

- высокой степенью чистоты получаемых полимеров;
- отсутствием стадии обработки полимера с целью удаления полимеризационной среды;
- отсутствием стадии сушки продукта;
- небольшими потенциальными возможностями для интенсификации процесса;
- возможностью использования непрерывного режима работы оборудования, что обеспечивает высокую производительность метода;
- высокой экономичностью процесса.

В то же время при полимеризации в массе ограничены возможности регулирования молекулярной структуры полимера путем модификации свойств реакционной среды. Значительную трудность представляет задача равномерного распределения инициатора полимеризации и других гетерогенных добавок. Плохой тепло- и массообмен в высоковязких средах, хотя и может быть улучшен за счет использования повышенных температур, не обеспечивает равномерных условий полимеризации во всем объеме реакционной массы. В связи с этим полимеризацию в массе применяют в тех случаях, когда допустимы относи-

тельно широкие пределы молекулярно-массового распределения продуктов полимеризации.

*Полимеризация и поликонденсация в растворе* протекают в растворителе (главным образом органическом), в который вводят мономер.

Возможны два варианта этого способа:

1) в растворителе растворяется и мономер, и образующийся полимер. В результате получается раствор полимера – лак, поэтому и способ называется *лаковым*. Такой лак можно непосредственно использовать для получения покрытий или выделить полимер из раствора осаждением;

2) мономер растворяется в жидкости, в которой нерастворим образующийся полимер, выпадающий в осадок и затем отделяющийся от жидкости. При проведении реакции в растворе образуется высокомолекулярное соединение меньшей молекулярной массы, однако этот способ обладает рядом преимуществ по сравнению с блочным: интенсивное перемешивание существенно улучшает теплообмен, поэтому получаемый полимер более однороден по молекулярной массе и, кроме того, значительно легче отмывается от мономера.

Температурный интервал процесса определяется областью, в которой мономер и растворитель существуют в жидком агрегатном состоянии. Повышение температуры процесса за пределы этой области может достигаться увеличением давления.

Влияние природы растворителя на механизм процесса зависит от природы инициатора и мономера. Обычно выбирают растворители, химически инертные по отношению к мономеру, однако их физико-химические свойства могут в значительной степени влиять на кинетику процесса.

При промышленной реализации важнейшее преимущество способа – это легкость управления процессом, поскольку можно осуществлять регулировку температуры реакции и дозировку как мономера, так и всех иных добавок.

В то же время разбавление мономера растворителем приводит к снижению скорости реакции и уменьшению молекулярной массы продукта (вследствие передачи цепи на растворитель и на примеси, содержащиеся в нем). К недостаткам процесса относится также необходимость дополнительных затрат на подготовку растворителя, отделение и регенерацию полимеризационной среды, промывку и сушку продукта. Поэтому при крупнотоннажном производстве и радикальном иници-

ровании процесса способ экономически менее выгоден, чем полимеризация в массе и в дисперсных водных системах.

*Эмульсионная полимеризация и поликонденсация* протекают в эмульсии жидкого мономера, диспергированного в несмешивающейся с ним жидкости. Обычно в качестве дисперсионной среды применяется вода. Указанная система термодинамически неустойчива, и поэтому в случае концентрированных эмульсий в систему вводят эмульгатор.

Эмульсии полимера в воде, полученные в результате эмульсионной полимеризации, называются синтетическими латексами.

В результате эмульгирования мономера в воде в присутствии поверхностно-активных веществ образуется гетерогенная коллоидная система с развитой межфазной поверхностью. Система в целом является многокомпонентной, что затрудняет выделение полимера в чистом виде. Поэтому используются различные приемы его отмывки. Однако возможность применения воды в качестве реакционной среды, легкость перемешивания реагентов, отвода теплоты полимеризации, возможность регулирования скорости реакции, структуры макромолекул и их молекулярной массы являются существенными преимуществами эмульсионной полимеризации. В настоящее время она является наиболее распространенным способом осуществления цепной полимеризации по свободнорадикальному механизму.

Синтетические латексы очень широко используют в текстильной и легкой промышленности. Применение латексов для обработки текстильных материалов способствует улучшению их эксплуатационных свойств – прочности, эластичности, износостойкости, изменяет водо- и газопроницаемость, повышает стойкость к действию агрессивных сред. Обработка текстильных нитей и пряжи уменьшает их истирание при ткачестве, что позволяет в некоторых случаях использовать некрученые нити.

Различные композиции на основе латексов применяют при изготовлении прошивных ковров, ворсовых тканей, искусственного меха с целью закрепления ворса и лучшего сохранения формы изделий, а также при изготовлении дублированных текстильных полотен.

Синтетические латексы используют для отделки натуральной кожи с поврежденной лицевой поверхностью, а также в качестве кожевенных лаков. При изготовлении искусственной кожи синтетические лаки служат грунтами, а также компонентами водных дисперсий измельченного кожевенного волокна, из которых формируют листы искусственной кожи.



*Суспензионная (или гранульная) полимеризация* также основана на получении эмульсии мономера в воде, но при этом капли крупнее (от 0,1 до 5 мм). Эти капли эмульсии стабилизируются непосредственно с помощью полимерных стабилизаторов (обычно растворимых в воде), а инициаторами реакции служат органические пероксиды, растворяющиеся в каплях мономера, где и происходит полимеризация. В результате образуются крупные гранулы полимера в воде, которые оседают самопроизвольно без специальной коагуляции.

Многие мономеры способны полимеризоваться не только в жидкой фазе, но и в кристаллическом состоянии, т.е. ниже температуры плавления. Такую полимеризацию называют *твердофазной*. Ее инициируют, облучая кристаллы мономера рентгеновскими или УФ-лучами, быстрыми электронами или другими частицами с высокой энергией. Кристаллическая решетка мономера может оказывать влияние на скорость роста цепей, строение образующихся макромолекул и их упаковку. При приближении к температуре плавления скорость полимеризации твердого мономера резко возрастает и часто оказывается больше скорости полимеризации того же мономера в жидкой фазе при существенно более высоких температурах. Возможно, это обусловлено возникновением в кристаллах вблизи температуры плавления так называемых «лабильных заготовок», т. е. коллективов мономерных молекул, обладающих достаточной подвижностью, но сохранивших упорядоченное взаимное расположение, что совокупно способствует быстрому росту цепей в заготовках. В отдельных случаях кристаллы мономера при полимеризации непосредственно превращаются в пучки высокоориентированных полимерных волокон (например, кристаллический триоксан).

Реакции ступенчатого синтеза полимеров чаще всего осуществляют *в расплаве* мономера при температурах выше 200°C (200 - 400°C) в отсутствие растворителя или разбавителя. Во избежание окисления мономеров и термоокислительной деструкции полимера процесс вначале проводят в токе инертного газа, а затем (для удаления побочных продуктов реакции) под вакуумом.

Поликонденсация в расплаве обладает рядом преимуществ по сравнению с другими способами проведения поликонденсации:

- 1) обеспечивается возможность применения мономеров с пониженной реакционной способностью;
- 2) технология производства сравнительно проста;

- 3) возможен высокий выход полимера;
- 4) обеспечивается высокая чистота продукта;
- 5) возможно непосредственное использование полученного расплава полимера для формования волокон и пленок.

К недостаткам метода относятся: необходимость использования термически устойчивых мономеров, длительность процесса и повышенные энергозатраты. Поликонденсация в расплаве – практически единственный промышленный способ крупнотоннажного синтеза алифатических полиамидов и полиэфиров (например, полиамида-6,6 и полиэтилентерефталата), используемых для производства полиамидных и полиэфирных волокон.

### 3. РАСТВОРЫ ПОЛИМЕРОВ

Практическое использование высокомолекулярных соединений предусматривает необходимость учитывать их взаимодействие с низкомолекулярными жидкостями. Многие химические волокна и пленки получают из растворов полимеров; лаки и клеи, используемые в текстильной промышленности, представляют собой растворы полимеров; многие методы модификации высокомолекулярных соединений (например, пластификация) связаны с их набуханием; при изучении структуры полимеров часто используются их растворы.

С другой стороны, нередко при эксплуатации изделий из полимерных материалов необходимо предотвратить их взаимодействие с соприкасающимися низкомолекулярными жидкостями – водой, кислотами, щелочами, бензином. Чтобы избежать разрушения изделий из полимеров, необходимо знать закономерности их поведения в различных жидкостях.

Особенности растворов полимеров обусловлены макромолекулярной природой растворяемого вещества (большие размеры, широкий диапазон «жесткости» молекул, большой набор возможных конформаций, способность к конформационным перестройкам при изменении температуры, растворителя и т.п.).

В разбавленных растворах полимеров гибкоцепные синтетические макромолекулы принимают конформацию статистического клубка, в объеме которого концентрация  $C_0$  собственных звеньев весьма мала (1 % по массе и менее) и убывает с ростом молекулярной массы. Влияние молекулярной массы и геометрических характеристик

макромолекул на свойства растворов полимеров приводит к тому, что концентрация растворенного вещества не является однозначным критерием разделения растворов полимеров на разбавленные и концентрированные, в отличие от растворов низкомолекулярных соединений.

Свойства растворов полимеров зависят от молекулярной массы (М) полимера и геометрических характеристик макромолекул.

Добавление растворителя к полимеру приводит к тому, что относительная свобода изменения конформаций макромолекул и их положения в пространстве повышается, т.е. энтропия системы увеличивается. При этом общее изменение энтропии смешения  $\Delta S_c$  значительно выше, чем в низкомолекулярных системах, что определяет неидеальность растворов полимеров.

Растворение высокомолекулярных соединений принято рассматривать как процесс смешения двух жидкостей. Основная особенность растворов полимеров – их неидеальное (даже при сильном разбавлении) поведение. Под идеальным раствором обычно понимают подчинение его закону Рауля, согласно которому соотношение между парциальным давлением пара (р) растворителя над раствором и давлением пара (р<sub>0</sub>) над чистым растворителем равно его мольной доле N<sub>1</sub> в растворе:  $\frac{p}{p_0} = N_1$ .

### 3.1. ОСОБЕННОСТИ РАСТВОРЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

**Раствором** называют многокомпонентную однородную систему, химические и физические свойства которой одинаковы во всех точках, а содержание компонентов может изменяться в широких пределах. Таким образом, **растворение** – это процесс распределения одного компонента в другом.

Раствор представляет собой термодинамически равновесную *дисперсную систему*, компоненты которой находятся в диспергированном (раздробленном) состоянии. Обязательными компонентами раствора являются растворитель – *дисперсионная среда* и растворенное вещество – *дисперсная фаза*. В зависимости от степени раздробленности компонентов раствора различают взвеси (эмульсии и суспензии), коллоидные растворы и истинные растворы. В этом ряду наблюдается возрастание степени дисперсности растворов –

уменьшение размеров частиц растворенного вещества и повышение устойчивости дисперсных систем.

*Взвеси* гетерогенны и неустойчивы; *коллоидные растворы* гетерогенны, имеют поверхность раздела фаз, являются неустойчивыми системами и расслаиваются с течением времени; размер частиц растворенного вещества *истинных растворов* соответствует размеру молекул или ионов низкомолекулярных соединений, поэтому истинные растворы устойчивы и гомогенны.

Полимеры могут образовывать все три типа дисперсных систем. Истинные растворы полимеров имеют все признаки обычных истинных растворов: постоянство концентрации во времени, высокая устойчивость, однофазность. Однако огромное различие в размерах макромолекул ВМС и молекул растворителя приводит к ряду особенностей растворения полимеров по сравнению с низкомолекулярными веществами. Основными отличиями являются:

- набухание полимера, предшествующее растворению;
- высокая вязкость образующихся растворов полимеров;
- замедленность диффузии.

Ввиду огромного размера макромолекул при соприкосновении полимера с растворителем вначале происходит только проникновение подвижных молекул растворителя в ВМС. При этом полимер впитывает растворитель и увеличивается в объеме и в массе, то есть *набухает*. Если взаимодействие полимера с жидкостью на этом заканчивается, то такое набухание называют *ограниченным*. При повышении температуры возможно разрушение межмолекулярных связей в полимере и отделение макромолекул ВМС друг от друга, то есть образование истинного раствора. В этом случае ограниченное набухание переходит в *неограниченное*.

Ограниченное набухание линейных полимеров обусловлено тем, что энергия взаимодействия между цепями ВМС превышает энергию взаимодействия молекул растворителя с макромолекулами полимера. Хотя в настоящее время достоверно установлено, что линейные полимеры способны образовывать истинные растворы.

Если между макромолекулами полимера существуют поперечные химические связи, то разрушить их ни при каких температурах невозможно, поэтому сетчатые полимеры принципиально нерастворимы, а способны лишь ограниченно набухать.

На практике возможны следующие варианты взаимодействия между полимером и низкомолекулярной жидкостью:

1) при их соприкосновении не происходит проникновения растворителя в полимер, то есть ВМС в жидкости не набухает. Примером может служить система эбонит – вода;

2) при соприкосновении может наблюдаться ограниченное набухание (распространено для сетчатых полимеров с относительно небольшим количеством сшивок и для ряда линейных полимеров, например для целлюлозы). Ограниченное набухание происходит и в тех случаях, когда в полимер вводится небольшое количество жидкости для его *пластификации*;

3) полимер в жидкости неограниченно набухает, то есть происходит образование истинного раствора. При этом система полимер – жидкость проходит через состояния, называемые основными стадиями растворения полимеров.

### **3.2. ОСНОВНЫЕ СТАДИИ РАСТВОРЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ**

Принципиальное отличие растворения полимеров от растворения низкомолекулярных веществ связано с различной подвижностью их молекул. В случае растворения низкомолекулярного соединения в низкомолекулярной жидкости подвижность молекул растворяемого вещества и растворителя приблизительно одинакова, поскольку их молекулярные массы приблизительно одинаковы по величине. Если же в низкомолекулярной жидкости растворяется полимер, то молекулярные массы резко различны. Например, в системе поливиниловый спирт – вода молекулярная масса ПВС приблизительно в тысячу раз больше молекулярной массы воды. Подвижность макромолекул полимера оказывается гораздо меньше подвижности молекул растворителя. Это и определяет особенности растворения полимеров, состоящего из четырех стадий:

1) на первой полимер и жидкость приходят в соприкосновение. В течение некоторого времени изменения незаметны. Система гетерогенна: представлена полимером и растворителем;

2) на второй растворитель проникает в полимер. Его структуры раздвигаются. Полимер увеличивается в объеме. Система гетерогенна: состоит из набухшего полимера и растворителя (ограниченное набухание полимера);

3) на третьей молекулы растворителя вызывают отделение макромолекул полимера друг от друга и их переход в жидкость. Происходит взаимная диффузия полимера в жидкость и жидкости в полимер. Система гетерогенна;

4) на четвертой макромолекулы полимера равномерно распределяются в низкомолекулярной жидкости. Система гомогенна, образуется истинный раствор (неограниченное набухание полимера).

### 3.3. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА РАСТВОРИМОСТЬ ПОЛИМЕРОВ

Основными факторами, влияющими на растворимость полимеров, являются химический состав полимера, полярность полимера и растворителя; гибкость цепей макромолекул, их молекулярная масса и форма; структура полимера; температура.

*Химический состав* полимера определяет все его свойства и, в частности, растворимость. Даже небольшое изменение химического состава элементарного звена полимера может существенно изменить растворимость ВМС. Например,  $[C_6H_7O_2(OH)(O - CO - CH_3)_2]_n$  – диацетат целлюлозы – хорошо растворяется в ацетоне, тогда как  $[C_6H_7O_2(O - CO - CH_3)_3]_n$  – триацетат целлюлозы – в ацетоне не растворяется, а только набухает.

*Полярность полимера*, зависящая от его химической природы, значительно влияет на его растворимость. Установлено, что чем ближе по полярности полимер и жидкость, тем вероятнее растворимость полимера. Наиболее вероятна растворимость полярных полимеров в полярных растворителях, неполярных полимеров в неполярных растворителях. Например, неполярный поливиниловый спирт растворим в воде, среднеполярный полистирол растворим в ксилолах, неполярный полиэтилен растворим в высококипящих ароматических углеводородах.

*Гибкость макромолекул* влияет на растворимость потому, что механизм растворения заключается в отделении друг от друга цепей макромолекул и их диффузии в растворитель. Полимеры с гибкими макромолекулами подвергаются этому процессу легче, чем полимеры с жесткими макромолекулами.

*Молекулярная масса полимера* непосредственно влияет на величину сил межмолекулярного взаимодействия. Поэтому, чем она выше, тем труднее растворяется полимер. Та же закономерность

наблюдается и в одном полимергомологическом ряду. В одном и том же растворителе фракции полимера с более высокой молекулярной массой растворяются хуже, чем фракции с более низкой молекулярной массой, что используется для разделения полимера на фракции.

*Форма макромолекул*, как уже отмечалось, бывает линейной, разветвленной и сетчатой. В принципе линейные и разветвленные полимеры растворимы, а сетчатые нерастворимы. За счет наличия в макромолекуле поперечных химических связей сетчатые полимеры имеют повышенную жесткость и повышенную молекулярную массу, в связи с чем они обычно нерастворимы. При очень небольшом количестве сшивок сетчатые полимеры могут растворяться в некоторых растворителях. Например, резина, образующаяся из каучука при вулканизации под действием 3% серы, растворима в бензине. При большом количестве поперечных связей (частая сетка) полимеры не набухают и не растворяются. К числу таких полимеров относится эбонит, образуемый из каучука под действием 30...40 % серы.

*Структура полимера* характеризуется большей или меньшей упорядоченностью. Чем выше упорядоченность структуры, тем больше силы межмолекулярного взаимодействия и тем меньше растворимость. Поэтому кристаллические полимеры растворимы хуже аморфных, регулярные полимеры – хуже нерегулярных, стереорегулярные – хуже атактических.

*Температура* влияет на растворимость полимеров обычным порядком: с ее повышением растворимость полимеров, как правило, улучшается, поскольку гибкость и подвижность макромолекул с ростом температуры возрастает.

### **3.4. ПОНЯТИЕ О ШЛИХТЕ**

**Шлихта** представляет собой раствор полимера природного, искусственного или синтетического происхождения. Это вязкая жидкость, наносимая на нити основы для облегчения их переработки в ткачестве. Процесс нанесения шлихты на основные нити называют *шлихтованием*. Шлихтование преследует цель повысить устойчивость нитей основы к часто повторяющимся механическим воздействиям рабочих органов ткацких станков – трению, растяжению, изгибу. Оно снижает обрывность нитей в процессе ткачества и

повышает производительность ткацких станков. В процессе шлихтования происходит «проклеивание» выступающих волокон, осуществляется покрытие волокон высокомолекулярной пленкой, предохраняющей их от разрушения при трении, усиливается сцепление между элементарными волокнами. Основными компонентами шлихты являются клеящие полимеры, расщепители, смягчители, гигроскопические вещества и антисептики.

К *клеящим веществам* относятся крахмалопродукты (картофельный, рисовый, кукурузный крахмал), мука, желатин, карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), синтетические полимеры – поливиниловый спирт (ПВС), полиакриламид (ПАА), поливинилацетат (ПВА). *Расщепители* способствуют частичной деструкции макромолекул клеящего полимера для снижения вязкости раствора; *смягчители* придают ошлихтованной основе гибкость и предупреждают ломкость пленки шлихты и ее осыпание; *гигроскопические вещества* поглощают влагу из воздуха и обеспечивают ошлихтованной пряже необходимую влажность; *антисептики* предупреждают образование в пряже плесени и защищают ее от загнивания при хранении.

Шлихтование состоит из химической (приготовление шлихты, производимое в клееварке; анализ и фильтрация шлихты) и физико-механической (пропитка пряжи шлихтой, сушка и навивание на ткацкий навой) операций.

### **3.5. ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ. ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИМЕРОВ**

**Вязкость** – это сопротивление продвижению одного слоя жидкости относительно другого вследствие трения между молекулами.

В связи с крупными размерами макромолекул вязкость их растворов в десятки и сотни раз выше, чем вязкость растворов низкомолекулярных соединений, имеющих ту же концентрацию.

*Вискозиметрический метод* основан на зависимости вязкости растворов полимеров от молекулярной массы, а также от формы и размеров макромолекул полимера.

Наибольшее значение при оценке вязкости растворов полимеров имеют три ее характеристики: удельная вязкость ( $\eta_{уд}$ ), относительная вязкость ( $\eta_{отн}$ ) и характеристическая вязкость ( $[\eta]$ ).



Удельная и относительная вязкость определяется как следующие соотношения вязкости раствора и вязкости чистого растворителя ( $\eta_0$ ), использованного для приготовления этого раствора:

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

Для нахождения величины характеристической вязкости  $[\eta]$  измеряют вязкость растворов полимера разной концентрации и определяют графическую зависимость вязкости от концентрации. Экстраполяцией к нулевой концентрации находят величину  $[\eta]$ .

Взаимосвязь между характеристической и удельной вязкостью выражается соотношением:  $[\eta] = \eta_{уд}/[C] = (\eta - \eta_0)/\eta_0 \cdot C$ , где  $[C]$  – концентрация, выражаемая в граммах растворенного вещества на 100 мл раствора. Характеристическая вязкость связана с молекулярной массой полимера уравнением Марка-Хувинка:  $[\eta] = K_m \cdot M^\alpha$ , где  $M$  – молекулярная масса полимера,  $K_m$  и  $\alpha$  – коэффициенты, установленные опытным путем.

На практике с целью определения молекулярной массы часто используют вискозиметр Оствальда, который представляет собой U-образную трубку с расширениями в нижней части левого колена и верхней части правого. В правое колено впаян капилляр и нанесены метки. Метод заключается в исследовании времени истечения через капилляр (от верхней метки до нижней) определенного объема раствора полимера и чистого растворителя.

Для определения молекулярной массы готовят растворы полимера с заданной концентрацией, например: 0,05; 0,1; 0,2; 0,4; 0,8 % (мас. %). Время истечения раствора через вискозиметр пропорционально вязкости:

$$\eta_{уд} = \frac{\tau - \tau_0}{\tau_0} \quad \text{или} \quad \eta_{уд} = \eta_{отн} - 1; \quad \eta_{отн} = \frac{\tau}{\tau_0},$$

где  $\tau$  – время истечения раствора полимера;

$\tau_0$  – время истечения чистого растворителя.

Приведенная вязкость:  $\frac{\eta_{уд}}{C} = f(C)$ .




Далее строят график зависимости  $\frac{\eta_{уд}}{C} = f(C)$  и экстраполяцией на  $C=0$  определяют  $[\eta]$ . Величины коэффициентов  $K_m$  и  $\alpha$  берут из справочников. Для каждой пары полимер – растворитель они будут иметь свои значения (табл. 4).

Определив среднюю молекулярную массу, можно найти и среднюю степень полимеризации:  $n = M/m$ , где  $m$  – молекулярная масса элементарного звена полимера.

Кроме вискозиметрического определения молекулярной массы полимеров, существует и ряд других: эбуллиоскопический (изучение повышения температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем) и криоскопический (понижение температуры замерзания раствора по сравнению с чистым растворителем).

Таблица 4

Значения  $K_m$  и  $\alpha$  для некоторых пар полимер-растворитель

Полимер	Растворитель	Формула растворителя	T, °C	$K_m \cdot 10^4$	$\alpha$
полистирол	бензол		20	1,23	0,72
полипропилен	декалин (полностью гидрированный нафталин)		135	1,58	0,77
поливинилхлорид	циклогексанол		20	0,14	0,1
поливиниловый спирт	вода	H <sub>2</sub> O	25	3	0,5

## 4. ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

### 4.1. ПРИНЦИП КЛАССИФИКАЦИИ РЕАКЦИЙ ПОЛИМЕРОВ

В основе принципа классификации реакций, которые претерпевают полимеры, лежат не все разнообразные химические превращения полимеров, а только те из реакций, которые обусловлены спецификой их строения и, в свою очередь, определяют специфику поведения и свойства полимерных материалов. К таким превращениям относятся реакции, нацеленные на решение важнейших задач: модификации свойств природных или промышленных полимеров и стабилизации структуры полимеров путем предотвращения протекания реакций, приводящих к деструкции полимерной молекулы.

Задачи модификации и стабилизации взаимосвязаны, т.к. в результате модификации может меняться и стабильность полимера, и наоборот, стабилизация полимера производится за счет модификации его структуры. Возможны разные принципы классификации:

- во-первых, по аналогии с реакциями в низкомолекулярных системах (присоединения, замещения, обмена и т.д.);
- во-вторых, в зависимости от молекулярной природы реагентов (полимер – низкомолекулярное вещество, полимер – полимер);
- в третьих, по характеру изменения химической структуры макромолекул в результате реакций, протекающих с их участием.

В химии ВМС наиболее распространена последняя классификация, так как является наиболее информативной с точки зрения состояния и свойств конечных продуктов реакции.

Согласно этой классификации различают следующие реакции полимеров:

1. Полимераналогичные.
2. Внутримолекулярные.
3. Межцепные (межмолекулярные).

Если в результате химической реакции происходит только изменение химического состава и природы функциональных групп в полимере без изменения исходной длины макромолекулы, то такие превращения называются *полимераналогичными*. Эти реакции обычно лежат в основе получения новых полимерных соединений из полимеров природного или химического происхождения. Их проводят на заводах, а в технологии отделки почти не применяют (получение эфиров целлюлозы). Эти же реакции могут использоваться и с целью модификации свойств готовых полимерных материалов. Проводят их в тонком поверхностном слое, не затрагивая объем волокна (гидрофилизация гидрофобных волокон - поверхностное омыление триацетата, полиэтилентерефталата). Эти реакции можно проводить как на заводах, так и на отделочных фабриках.

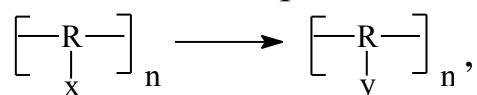
Если в результате реакции изменяется длина исходной макромолекулы (обычно в сторону уменьшения) или в цепи появляются циклические структуры, но сами макромолекулы остаются несвязанными друг с другом, то такие реакции называются *внутримолекулярными*. Сюда можно отнести реакции разрушения макромолекул на более мелкие образования вплоть до исходных мономеров.

Если же исходные макромолекулы соединяются друг с другом химическими связями в результате реакций функциональных групп макромолекул или взаимодействия полифункциональных низкомолекулярных реагентов с разными макромолекулами, то такие реакции называются *межмолекулярными* (или *межцепными*). К этой группе относят реакции концевых функциональных групп и реакции образования нелинейных полимеров и сеток (структурирования). Эти реакции приводят к образованию либо большей по размеру макромолекулы, либо сетчатой структуры, поэтому свойства полученного полимера резко отличаются от свойств исходного. Понятие макромолекулы уже теряет смысл, так как длинные образования объединяются в единую систему со степенью полимеризации, стремящейся к бесконечности. При этом снижается растворимость полимеров, увеличивается температура плавления, изменяются упругоэластические свойства.

Реакции 2 и 3 можно объединить в группу *макромолекулярных реакций*, в которые макромолекулы полимера вступают как единое целое.

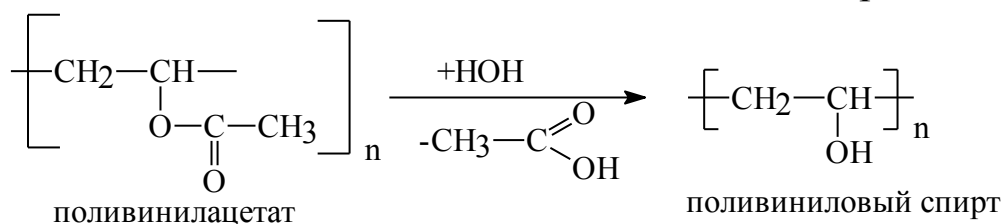
#### 4.2. ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

*Полимераналогичные превращения* характеризуются изменением функциональных групп элементарных звеньев. Степень полимеризации и характер основной цепи при этом практически не изменяются. Схематически это можно выразить так:



где R – фрагмент главной цепи, входящий в состав элементарного звена, x и y – функциональные группы исходного и получаемого полимеров, n – степень полимеризации.

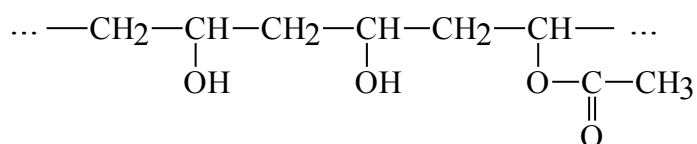
Примером полимераналогичного превращения может служить превращение поливинилацетата в поливиниловый спирт:



Получаемые в результате полимераналогичных превращений полимеры называют *полимераналогами*.

К полимераналогичным превращениям обычно относят реакции функциональных групп полимера с низкомолекулярными веществами – водой, галогенами, кислотами и их ангидридами, аммиаком, щелочами и т.д.

Следует заметить, что полное превращение одних функциональных групп в другие при этом достигается редко. В составе одной цепи оказываются как прежние, так и новые группы. Например, в случае получения из поливинилацетата поливинилового спирта фрагмент цепи получаемого полимера содержит ацетатные группы:

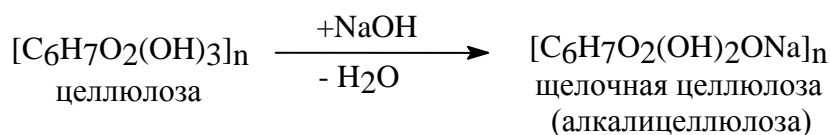


В связи с этим и существует понятие о неоднородности полимера по химическому составу. Можно считать, что получили сополимер, хотя при изображении суммарной формулы полимера неполнота замещения функциональных групп отражения не находит.

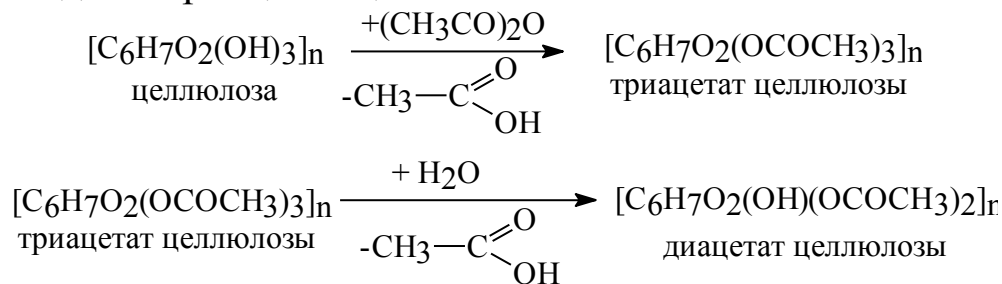
Кроме приведенной выше реакции омыления поливинилацетата, представляют большой практический интерес реакции полимераналогичного превращения целлюлозы.

Целлюлоза является основной составной частью стенок клеток растений и служит важным сырьем в целлюлозно-бумажной и текстильной промышленности. В чистом виде она представляет собой белое прочное волокнистое вещество. Очень высоким содержанием целлюлозы отличаются природные волокна хлопка, льна, джута и конопли. Хлопковое волокно содержит до 98% целлюлозы. Довольно много целлюлозы в древесине – 40...50%.

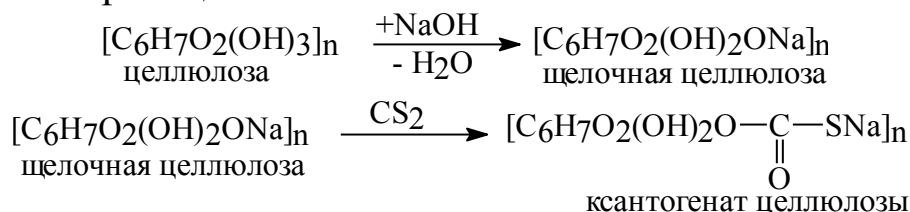
При подготовке целлюлозных материалов, например хлопчатобумажных тканей, к крашению и печатанию проводят их мерсеризацию – обработку концентрированным водным раствором едкого натра (~ 250 г/л). Под влиянием концентрированного раствора едкого натра целлюлозное волокно набухает, становится блестящим и гораздо легче подвергается последующим обработкам. Целлюлоза при этом превращается в щелочную целлюлозу (алкалицеллюлозу). Этот процесс является полимераналогичным превращением:



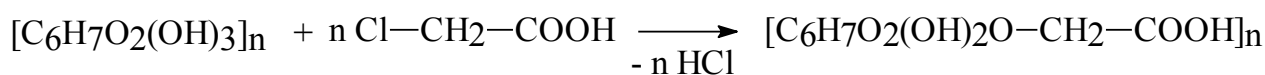
С помощью полимераналогичных превращений из целлюлозы получают ди- и триацетат целлюлозы:



Кроме эфиروцеллюлозных волокон, искусственными волокнами являются гидратцеллюлозные, которые состоят из химически пересаженной целлюлозы. Наиболее известным из них является вискозное волокно. При подготовке раствора для формования вискозы проводят ряд полимераналогичных превращений. Сначала из целлюлозы получают щелочную целлюлозу, а затем ксантогенат целлюлозы по реакции:



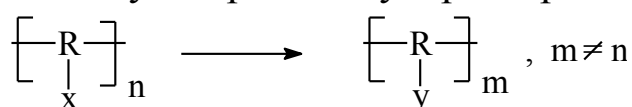
Путем проведения полимераналогичного превращения получают и карбоксиметилловый эфир целлюлозы (КМЦ), который широко используется в качестве шлихтующего агента:



### 4.3. МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ

*Макромолекулярные реакции* – это процессы, в которых изменяется молекулярная масса, степень полимеризации, а иногда и структура основной цепи полимера.

В общем виде схему макромолекулярной реакции изображают:



В разных видах макромолекулярных реакций  $m$  бывает больше или меньше, чем  $n$ .

Выделяют три типа макромолекулярных реакций:

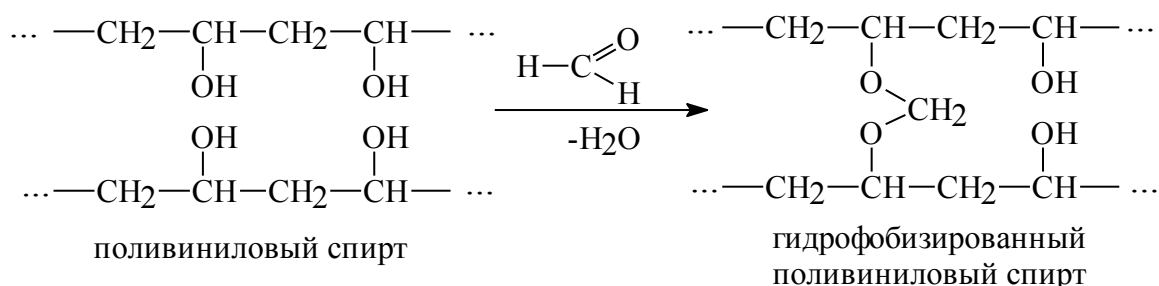
- реакции сшивания (структурирования);
- реакции деструкции;
- реакции концевых функциональных групп.

#### 4.3.1. Реакции сшивания (структурирования)

Реакциями сшивания, или структурирования, называют реакции образования поперечных связей между макромолекулами, приводящие к получению полимеров сетчатого строения. Эти реакции характеризуются возрастанием степени полимеризации и молекулярной массы полимера.

Различают реакции химического и физического сшивания. Реакции химического сшивания протекают с помощью «сшивающих» агентов; реакции физического сшивания осуществляют за счет физических воздействий.

Например, при получении поливинилспиртового волокна при заключительной отделке ему придается нерастворимость в воде. С целью гидрофобизации волокно обрабатывают формальдегидом. Процесс сшивания смежных макромолекул протекает по схеме:



Физическое сшивание осуществляют термическим, фотохимическим и радиационным методами. Оно осуществляется при соответствующих физических воздействиях за счет использования резервных функциональных групп самого полимера.

При синтезе волокнообразующих полимеров сшивание цепей в большинстве случаев нежелательно, так как при этом получают нерастворимые и тугоплавкие продукты, которые трудно извлечь из реактора, затрудняется также переработка полимера в волокно. Поэтому при полимеризации и поликонденсации обычно получают полимеры линейного или разветвленного строения. При изготовлении из таких

полимеров изделий часто специально проводят реакции сшивания. Например, при производстве резины – это процесс вулканизации, в производстве пластических масс – отверждение. Инициаторами реакций сшивания являются нагревание, действие ионизирующих излучений и пр.

При небольшом числе поперечных связей (редкая сетка) получаются мягкие эластичные продукты, по мере увеличения числа мостиковых связей жесткость полимерного материала повышается.

Поперечные химические связи в полимерах могут образовываться непосредственно между атомами соседних макромолекул без добавления других веществ или при помощи различных соединений, специально вводимых в систему. Такие вещества называются вулканизирующими агентами или отвердителями.

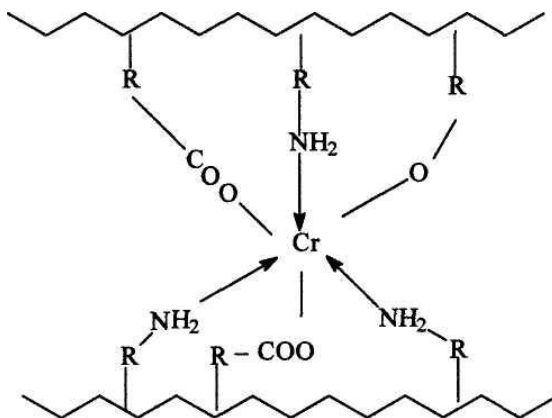
Полимеры, образующие пространственные сетки, принято называть *термореактивными*. Полимеры, у которых при нагревании не образуются поперечные связи и которые при повышенной температуре переходят из твердого в пластическое состояние, называются *термопластичными*. Иногда сам полимер не является термореактивным, а смесь полимера с отвердителем – термореактивна. В термореактивных полимерах (или смесях с отвердителями) поперечные связи могут образовываться и при комнатных температурах, но скорость сшивания очень мала. Это имеет большое значение при хранении термореактивных смесей. С повышением температуры скорость большинства известных реакций сшивания резко увеличивается. Поэтому на практике реакции вулканизации, отверждения и химической модификации волокнистых материалов проводят обычно при нагревании.

Межмолекулярные реакции имеют большое научное и практическое значение, так как они составляют основу таких технологических процессов, как вулканизация каучука; отверждение (структурирование) термореактивных смол и пластических масс; дубление белковых веществ; химическая модификация текстильных материалов.

*Дублением* называют химическое взаимодействие дубящих веществ с функциональными группами макромолекул белковых соединений, которое приводит к образованию поперечных связей и сетчатых структур. Дубление является одним из важнейших процессов производства кожи и меха. В качестве дубящих веществ используют соли хрома, алюминия, титана, циркония, альдегиды и др. В реакцию межмолекулярного взаимодействия вступают  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}-$ ,  $-\text{COOH}$  и



др. функциональные группы белковой макромолекулы. Схема взаимодействия хромовых комплексов, часто используемых в качестве дубящих веществ, достаточно сложна и предполагает участие во взаимодействии различных функциональных групп и образование по меньшей мере двух типов связей (ковалентных и координационных):



Дубление приводит к резкому изменению физико-химических и физико-механических свойств кожи: уменьшается степень набухания в воде, увеличивается прочность во влажном состоянии, стойкость к действию ферментов и различных гидролизующих агентов, устойчивость к нагреванию во влажном состоянии. Таким образом, в результате дубления кожа приобретает ценные потребительские свойства.

Аналогичные по химической сути процессы межмолекулярного взаимодействия могут протекать и при хромировании шерстяного волокна, которое проводят с целью его прочного окрашивания хромовыми красителями. Но если "сшивка" белковых макромолекул при дублении кожи – явление позитивное, то образование сетчатых структур в кератине шерсти должно строго контролироваться, так как в противном случае может произойти ухудшение прочностных и упруго-эластических характеристик волокна.

*Модификация структуры и свойств волокнообразующих полимеров* осуществляется за счет образования поперечных химических связей между макромолекулами волокнообразующих полимеров путем обработки волокон различными би- или полифункциональными соединениями. Этот процесс является одним из перспективных путей направленной модификации их структуры и свойств. Достижимый результат - значительное повышение термостойкости, устойчивости к многократным деформациям, снижение степени набухания и растворимости, достижение свойств малой усадочности. Это пока единственный метод,

обеспечивающий получение несминаемых тканей из природных и искусственных целлюлозных волокон.

При обработке волокнистых материалов предконденсатами термоактивных смол, например карбамолом (см. тему «Синтез полимеров»), на стадии высокотемпературного прогрева одновременно протекают два процесса – термоотверждение смолы и образование поперечных связей в структуре волокнистого полимера.

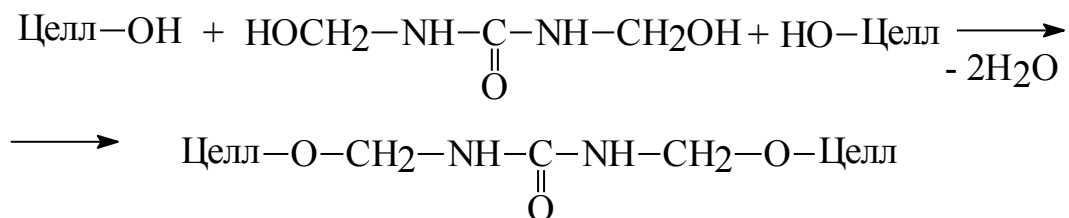
*Термоотверждение*, или просто отверждение, – это процесс получения сетчатых полимеров из полифункциональных мономеров или олигомеров, в основе которого лежат закономерности реакции цепной или ступенчатой полимеризации. В отличие от вулканизации и дубления отверждение полимеров (образование сетчатых структур) проводится не с линейными макромолекулами, а с мономерами или олигомерами. Таким образом, непосредственно в структуре природного или искусственно полученного волокнообразующего полимера совместно протекают два процесса – синтез сетчатого полимера с одновременным формованием смолы в субмикроскопических пустотах волокнистого материала. Вместе с тем, имея по меньшей мере две и более функциональные группы, мономеры и олигомеры способны связывать реакционноспособные группировки двух смежных макромолекул волокнистого полимера, переводя его тем самым в "сшитое" состояние.

В итоге эффект модификации структуры и свойств исходного волокна будет определяться соотношением эффективности и скорости реакций взаимодействия функциональных групп предконденсатов термоактивной смолы друг с другом и с функциональными группами волокна (зависит от химической природы использованных мономеров и олигомеров, химической и физической структуры волокнообразующего полимера, а также от условий проведения процесса).

Наибольшее применение в легкой промышленности нашли мочевино-, меламино- и дициандиамидаформальдегидные смолы, известные под общим названием аминопласты.

Процессы отверждения термоактивных смол имеют большое значение при аппретировании текстильных материалов, которое проводят с целью придания им повышенной добротности и износостойкости. Если же модификация волокнообразующих полимеров проводится с целью придания текстильным материалам принципиально новых свойств, то процесс направляют таким образом, чтобы использованные би- или полифункциональные вещества, будучи внесенными в волокно, взаимо-

действовали бы преимущественно с функциональными группами волокна, блокируя их или образуя между смежными макромолекулами поперечные связи. В этом случае используют предконденсаты термоактивных смол, активность которых в реакциях смолообразования снижена, а химическая активность по отношению к реакционноспособным группам волокнистого полимера повышена. Ниже приведена простейшая схема образования в целлюлозном волокне ковалентной химической связи (поперечной сшивки) при ее взаимодействии с диметилмочевинной:



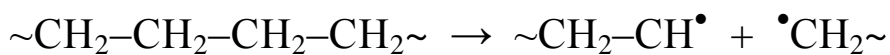
Реакция сшивки макромолекул целлюлозы посредством поперечных мостиков из молекул предконденсата, так же как и отверждение смолы, с приемлемыми скоростями протекает только при температуре выше 100°С и в присутствии кислотных катализаторов.

Характер и уровень изменения свойств волокнистого материала зависят от типа образовавшихся в волокне поперечных сшивок (и главным образом их числа, жесткости и длины), которые в конечном итоге определяют структурные характеристики сетчатого полимера и его деформационные и прочностные показатели.

#### 4.3.2. Реакции деструкции

*Реакциями деструкции* называются реакции, протекающие с разрывом химических связей в главной цепи макромолекулы. В зависимости от типа химической связи (ковалентной или ионной) возможны радикальный, ионный и ионно-радикальный механизмы деструкции ВМС.

При наличии ковалентной связи между атомами главной цепи разрыв макромолекулы протекает с образованием свободных радикалов, то есть достаточно больших отрезков цепи, на концах которых имеется неспаренный электрон:



Образовавшиеся макрорадикалы  $\text{R}^\bullet$  очень активны и могут вступать в различные химические реакции. Если реакции протекают в условиях, в которых радикалы дезактивируются (в присутствии кисло-

рода воздуха), то в итоге образуется полимер того же строения, но только с меньшей степенью полимеризации и молекулярной массой. Свободные радикалы могут также инициировать образование других радикалов в макромолекуле. Это приводит к образованию разветвленных или сетчатых структур полимеров с новыми свойствами.

В зависимости от природы агента, вызывающего разрыв связей, различают физическую и химическую деструкцию.

Физическую деструкцию подразделяют на термическую, механическую, фотохимическую и радиационную.

Химическая деструкция протекает под действием различных химических агентов: окислителей, аминов, органических кислот, спиртов и воды. Поэтому выделяют следующие виды деструкции: окислительную, аминолиз, ацидолиз, алкоголиз и гидролиз.

Как правило, в технологических процессах переработки полимеров и при эксплуатации изделий из них трудно выделить какой-то один вид деструкции, так как полимер подвергается одновременно нескольким видам воздействий, например механическому, световому, тепловому и т.п. В результате окисление полимера при нагревании вызывает термоокислительную деструкцию. Свет может инициировать реакции химической деструкции (фотоокислительная деструкция).

Деструкция приводит к изменению молекулярной массы полимера, его строения, физических и механических свойств. Полимер часто становится негодным для эксплуатации из-за потери прочностных свойств, увеличения растворимости и склонности к набуханию, то есть он теряет те свойства, которые должны быть ему присущи и которые определяют область применения данного полимера. С этой стороны деструкция является негативным, нежелательным процессом.

Однако в ряде случаев деструкцию используют целенаправленно. В производстве эфиоцеллюлозных препаратов (лаков, эмалей, шлихтующих веществ, загустителей) деструкции подвергается исходная целлюлоза с целью снижения ее молекулярной массы для получения в дальнейшем веществ с оптимальными реологическими свойствами.

Реакции деструкции имеют большое теоретическое значение, так как с их помощью изучается строение ВМС. Наконец, процессы деструкции лежат в основе утилизации полимеров.

## Физическая деструкция

*Механическая деструкция* – один из наиболее практически важных видов физической деструкции. Это разрыв цепи, протекающий в результате действия механических напряжений, которые возникают при переработке полимеров (вальцевание, измельчение, прессование, продавливание через фильтры и т.д.). Разрыв цепи макромолекулы может происходить и при замораживании водных суспензий, эмульсий полимеров, при действии ультразвука, при течении по узким капиллярам и т.п.

Энергия связи –С–С– в пересчете на механическую работу мала по сравнению с энергетическими затратами при самых мягких условиях механической переработки.

Так как энергия, необходимая для перемещения макромолекул, превышает энергию химической связи, механические воздействия приводят к разрыву отдельных связей макромолекул, оказавшихся в зоне случайной концентрации механических напряжений. Иначе говоря, механическая деструкция обусловлена локализацией механической энергии на отдельных участках цепи и возникновением внутренних напряжений, в результате чего связь разрывается. Образующиеся при этом макрорадикалы обладают высокой реакционной способностью и могут вступать в различные химические реакции. Поэтому конечными продуктами механической деструкции являются разные продукты: вещества более низкой молекулярной массы, линейные, разветвленные, сетчатые полимеры.

*Фотохимической деструкцией* называется процесс деструкции, происходящей под действием лучистой энергии. Степень деструкции зависит от длины волны (энергии квантов  $h\nu$ ), интенсивности облучения, условий и строения полимера. При облучении некоторых полимеров УФ-светом при повышенных температурах происходит деполимеризация с выделением мономера (так называемый фотолиз).

При малой длине волны кванты света могут вызвать отрыв боковых активных атомов или групп атомов от макромолекулы или разрыв главной цепи. В результате инициируются цепные реакции деструкции, присоединения мономеров к макрорадикалам полимерных молекул, а также сшивания макромолекул.

Под действием фотохимической деструкции полимер претерпевает ряд физических и химических превращений: меняется окраска, теряется прозрачность, уменьшается вязкость растворов полимеров, изме-

няются химические свойства. Это говорит о трансформации функциональных групп. Обычно возрастает число кислородсодержащих группировок. Так, фотохимическая деструкция целлюлозы приводит к образованию альдегидных групп за счет гидролиза глюкозидных связей, и это улучшает свойства целлюлозы как восстановителя. В присутствии кислорода развиваются окислительные процессы, в результате усиливается деполимеризация целлюлозы (вязкость ее растворов резко падает) вплоть до выделения летучих продуктов: CO и CO<sub>2</sub>.

*Радиационная деструкция* происходит при действии  $\gamma$ -излучений,  $\alpha$ - и  $\beta$ -частиц, нейтронов, которые обладают энергией, значительно превышающей энергию связей, и способны разорвать связи C–H, C–C. При этом образуются макрорадикалы, которые могут участвовать и в реакциях деструкции и сшивки полимера. В зависимости от того, какой из процессов преобладает, получают полимеры с меньшей или большей молекулярной массой. Преобладание одного из процессов зависит от строения полимера. Как правило, деструкции подвергаются  $\alpha$ -замещенные этиленовые углеводороды (полиметилметакрилат, полиизобутилен), галогенсодержащие (ПВХ, ПТФЭ), целлюлоза и ее производные. Сшивке подвержены полимеры с высокой теплотой полимеризации, не имеющие четвертичных атомов углерода в цепи (полиэтилен, полистирол, полиметакрилат).

Вопросам фотоустойчивости текстильных материалов посвящено много работ. Установлено, что присутствие красителей может как ускорять, так и замедлять фотодеструкцию полимера. Поэтому при крашении желательно использовать красители, которые не оказывают отрицательного влияния на процесс фотодеструкции волокнистого материала, а в идеальном случае являются светостабилизаторами. Количество таких красителей достаточно велико. Благодаря наличию сопряженных систем и донорно-акцепторных заместителей ( $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $=\text{C}=\text{O}$  и др.), включенных в хромофорную систему, органические красители поглощают световую энергию не только в видимой, но и в УФ-области спектра, т.е. способны гасить энергию светового излучения. Особенно важна стабилизирующая способность красителей для тех волокнистых материалов, которые сами обладают низкой светостойкостью, в частности полиамидных волокон. Более 30 марок дисперсных красителей при окрашивании капроновой ткани оказались светостабилизаторами. Оценено снижение прочности ткани, произошедшее в течение летней инсоляции. Так, для окрашенных материалов оно значительно меньше:

примерно в 1,5-2 раза по сравнению с исходной тканью, что свидетельствует о высокой эффективности светозащитного действия дисперсных красителей.

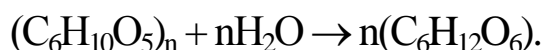
### *Химическая деструкция*

Химическая деструкция протекает под действием различных химических агентов и агрессивных сред (вода, кислота, амины, спирты, кислород воздуха и т.д.).

Наиболее важными видами химической деструкции являются окислительная деструкция и деструкция под действием протонсодержащих веществ (гидролиз, ацидолиз, аминализ и т.д.).

*Гидролиз* – деструкция, протекающая под действием воды и водных растворов кислот и солей и сопровождающаяся присоединением молекул воды по месту разрыва связей. В реакциях гидролиза участвует только вода, а кислота или соль является катализатором. К реакциям гидролиза из гетероцепных полимеров наиболее чувствительны соединения, имеющие ацетальные, амидные и эфирные связи. Например, очень легко гидролизуются целлюлоза, ее производные и белки.

Кроме природы гетеросвязи большое значение имеет и гидролизующий агент. Если в отсутствие кислорода воздуха целлюлоза в щелочных средах почти не гидролизует, то в разбавленных кислотах процесс идет. Причем самыми сильными гидролизующими агентами являются серная ( $H_2SO_4$ ), соляная (HCl), фтористоводородная (HF) кислоты, которые омыляют целлюлозу до глюкозы:



*Ацидолиз* – деструкция под действием карбоновых кислот, приводящая к образованию продуктов с более низкой молекулярной массой. Реально этот процесс имеет место при синтезе полиамидов из диаминов и дикарбоновых кислот. Если в реакции присутствует избыток кислоты, то равновесие может сместиться в сторону исходных мономеров и образование ВМС не наблюдается.

*Аминализ* – деструкция под действием аминов. При нагревании полиамида с избытком диамина может происходить распад макромолекулы до исходных мономеров. Реакция протекает по случайному механизму и приводит к ухудшению свойств полимера. Таким образом, чтобы не происходил аминализ или

ацидолиз реакции гетерополиконденсации следует проводить в строго стехиометрическом соотношении мономеров.

*Окислительная деструкция* волокнистых материалов обусловлена протеканием реакций химического взаимодействия макромолекул полимера с кислородом. Стойкость полимера к действию окислителей зависит от его строения и наличия легкоокисляющихся групп и связей в макромолекуле.

Из карбоцепных полимеров больше склонны к окислению «ненасыщенные углеводороды» (натуральный и бутадиеновый каучуки, окислительная деструкция которых интенсивно протекает на свету и при нагревании). Напротив, «насыщенные углеводороды» (полиэтилен, полибутилен) в подобных условиях не окисляются кислородом воздуха.

При введении в полимер галогенных заместителей (фтор, хлор) стойкость полимера к окислению повышается. Наиболее стойким является политетрафторэтилен. Из гетероцепных полимеров менее стойкими являются соединения, имеющие ацетальные связи. О скорости окислительной деструкции могут свидетельствовать данные о потере массы полимера при его нагревании. В присутствии кислорода процесс окисления может ускоряться под влиянием многих факторов: теплового воздействия (термоокислительное «старение»), солнечного света и ионизирующих излучений (световое и радиационное старение), солей металлов переменной валентности («отравление» полимеров примесью этих солей), механических воздействий («утомление» полимеров).

В реальных условиях полимеры, как правило, испытывают совместное действие многих факторов.

В результате окислительной деструкции в полимере образуются функциональные группы с большей степенью окисления (гидроксильные –ОН, карбоксильные –СООН), которые обнаруживаются методом ИК-спектроскопии. Окислительная деструкция является характерным процессом для макромолекулы целлюлозы. Это связано с высокой реакционной способностью ее спиртовых групп в реакциях окисления и низкой устойчивостью  $\beta$ -глюкозидной связи.

В процессе эксплуатации тканей из целлюлозных волокон прогрессирующее окисление целлюлозы, активируемое действием света и солнечной энергии, приводит к постепенному разрушению волокна.

В технологических процессах переработки целлюлоза также подвергается окислительной деструкции, вызванной присутствием кислорода воздуха в технологических растворах отделочного производства.



Присутствие небольших количеств кислорода в варочном растворе активизирует протекание процессов деполимеризации целлюлозы. Очень быстро целлюлоза разрушает и в процессах беления (при поглощении 1-2 атомов кислорода на 100 элементарных звеньев целлюлозы степень полимеризации снижается вдвое). С учетом сказанного защита полимеров от термоокислительной деструкции является очень актуальной задачей. Разработкой теории и техники этого вопроса занимается раздел полимерной науки, который называется *стабилизацией полимеров*.

### *Старение и стабилизация полимеров*

*Старением* полимеров называют процесс самопроизвольного изменения их свойств (эластичности, прочности, твердости), протекающий при хранении и эксплуатации ВМС и материалов на их основе (т.е. во времени).

Переработка и эксплуатация полимерных материалов в конечном итоге всегда связана с их частичным разрушением, поэтому необходимо по возможности замедлить химические процессы, приводящие к разрушению химической и физической структуры ВМС.

На практике реализуются два принципиальных пути решения проблемы стабилизации полимеров: применение сверхчистых мономеров при синтезе полимерных веществ и использование специальных веществ, называемых *стабилизаторами*.

Несмотря на разнообразие явлений, происходящих при разрушении полимеров, основную роль в них играют цепные процессы окисления и распада макромолекул. Все механохимические и термоокислительные превращения протекают по механизму цепных реакций. Всевозможные примеси в полимере, легко распадающиеся на свободные радикалы или ионы, могут играть роль инициаторов этих процессов. Следовательно, полимеры, синтезированные из недостаточно чистых мономеров или не очень тщательно очищенные, всегда плохо перерабатываются. При достаточно высоких температурах перечисленные процессы в той или иной степени происходят и в очень чистых полимерах.

В настоящее время большинство полимеров перерабатывается с добавкой стабилизаторов, которые в условиях эксплуатации полимерных изделий предотвращают изменение их свойств во времени.

*Стабилизация* в широком смысле слова заключается в сохранении исходных свойств полимеров при самых различных воздействиях. Для

каждого полимера должны подбираться свои специфические стабилизаторы. Но поскольку все реакции распада являются цепными реакциями, то для их замедления могут быть использованы три основных пути:

1 - подавление цепных реакций, развивающихся в процессе термоокислительного распада;

2 - создание условий, при которых образующиеся при распаде вещества препятствуют более глубокому разложению полимера;

3 - создание условий, при которых распад протекает обратимо.

На практике наиболее часто реализуется первый метод стабилизации. Причем в основе механизма подавления цепных реакций лежат два основных принципа – это обрыв цепных реакций путем связывания свободных радикалов и удаление из сферы реакции ускорителей и катализаторов цепного процесса.

Установлено, что наиболее активными ускорителями, или катализаторами, процессов термоокислительной деструкции полимеров являются соли металлов переменной валентности – меди, железа, кобальта, марганца и др. Особенно эффективно действие таких катализаторов проявляется в макромолекулах с двойными связями (полидиены, их сополимеры). Даже малые концентрации их солей способны сильно снизить стойкость полимеров к развитию цепных реакций окисления.

Наиболее часто используются стабилизаторы, воздействующие на развитие самого цепного процесса окисления полимерной молекулы. Изучение механизма реакций окисления полимеров показывает, что окисление можно ингибировать двумя путями. Во-первых, это обрыв цепного процесса развития радикальных реакций в результате взаимодействия полимерных и кислородсодержащих радикалов с молекулой или радикалами ингибитора (стабилизатора). Во-вторых, исключение развития таких реакций, которые приводят к образованию радикалов, инициирующих или развивающих цепной процесс окисления. В соответствии с этим антиоксиданты делятся на две большие группы. К первой относятся вещества, обрывающие цепь окислительных реакций, т.е. ингибиторы, реагирующие со свободными радикалами на стадии их образования (ароматические соединения аминного и фенольного характера). При введении их в полимер удлиняется период индукции, т.е. время, в течение которого окисления практически не происходит и свойства полимера не меняются, увеличивается вероятность обрыва цепи.

Ко второй группе антиоксидантов относятся вещества превентивного действия (сульфиды, тиофосфаты, соли диалкилдитиокарбамино-

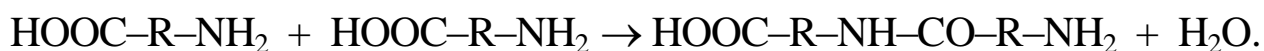
вых кислот). Они разлагают полимерные образования до стабильных молекулярных соединений.

Зачастую на практике используют смеси антиоксидантов обеих групп. При этом имеет место синергический эффект, когда эффект действия смеси двух и более ингибиторов значительно усиливается и заметно превышает эффективность действия каждого из них.

### 4.3.3. Реакции концевых функциональных групп

Реакционноспособные функциональные группы, находящиеся на концах макромолекулы полимера, называют *концевыми функциональными группами*. Часто они могут вступать между собой в химическое взаимодействие. Иногда данные реакции протекают самопроизвольно и являются нежелательными, поэтому их необходимо предотвратить.

К числу таких реакций относятся реакции концевых функциональных групп полиамидов, протекающие по схеме:



Эта реакция может иметь место при переработке полиамидов в волокно, в результате чего степень полидисперсности волокнообразующего полимера значительно возрастет, что негативно сказывается на его свойствах.

Для предотвращения увеличения молекулярной массы полимера при синтезе полиамидов в реакционную массу вводят *регуляторы* молекулярной массы, которые блокируют концевые группы макромолекулы. Для блокировки аминогрупп ( $-\text{NH}_2$ ) используют карбоновые кислоты; для блокировки карбоксильных ( $-\text{COOH}$ ) – различные амины.

Вместе с тем существуют реакции концевых функциональных групп, имеющие практическое применение, например, взаимодействие концевых групп при перетирании на вальцах смеси полимеров или олигомеров, приводящее к образованию блок-сополимеров. Взаимодействие концевых групп полиэтилентерефталата и полиамида приводит к образованию блок-сополимера на их основе по реакции:



В заключение раздела следует еще раз подчеркнуть, что изучение химических превращений полимеров имеет важное теоретическое и практическое значение: таким путем определяют строение ВМС, полу-

чают из одних полимеров другие, существенно изменяют свойства и области применения данных соединений.

## 5. ФИЗИКО – МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

Основное содержание химии и физики полимеров как самостоятельного раздела науки – установление взаимосвязи между структурой полимеров и их свойствами. Структура полимеров, как и любого вещества, определяется двумя факторами: строением макромолекул и характером их взаимной укладки. Способ взаимной укладки (упаковки) макромолекул определяет тип надмолекулярной структуры. Для установления количественных связей между параметрами структуры и свойствами нужно, прежде всего, выбрать действительно необходимые характеристики структуры и выразить их количественно. Это должны быть такие параметры молекулярной и надмолекулярной структуры, задав которые можно было бы предсказать в общих чертах, каков будет комплекс физико-механических свойств полимера.

Важнейшими физико-механическими свойствами полимеров являются деформационные свойства и механическая прочность.

Под физико-механическими свойствами понимают внутреннюю реакцию материала на внешние воздействия, выражающуюся в видимом изменении формы образца, то есть в *деформации*.

*Механическая прочность* – это сопротивление материала механическим воздействиям.

Различают *упругие* (обратимые, эластические) и *пластические* (необратимые) деформации. Упругие деформации характеризуются тем, что первоначальная форма образца полностью восстанавливается после снятия действия внешней нагрузки. Пластические деформации характеризуются сохранением у образца вновь приобретенной формы после снятия внешнего воздействия. У реальных полимеров обычно проявляются оба вида деформации, что выражается в неполном восстановлении исходной формы. Подбирая характер и величину воздействия, можно перевести упругую деформацию в пластическую, следовательно, для получения изделий высокого качества необходимо правильно выбрать полимер и условия его переработки.

Особенности физико-механических свойств ВМС ярче всего выражены у линейных полимеров, по существу представляющих собой предельный тип по отношению к разветвленному и сетчатому полиме-

рам, у которых участки линейного характера всегда короче. Основная масса текстильных волокон как природного, так и химического происхождения представляет собой линейные полимеры, поэтому на их примере и будут рассматриваться основные физико-механические свойства.

Помимо химической природы полимера на его свойства оказывают влияние такие факторы, как гибкость цепей макромолекул; тепловое движение в различных агрегатных и фазовых состояниях, а также тип надмолекулярных структур полимера.

### ***5.1. ГИБКОСТЬ ЛИНЕЙНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ.***

#### ***ПОНЯТИЕ И ТИПЫ КОНФОРМАЦИЙ ПОЛИМЕРНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ***

Поскольку молекулы волокнообразующих полимеров имеют высокую молекулярную массу в сочетании с линейным цепным строением, то их длина в несколько тысяч или десятков тысяч раз превышает поперечный размер макромолекул и фактически на молекулярном уровне воспроизводит строение текстильных волокон и нитей. Эта особенность молекулярной структуры волокнообразующих полимеров является причиной самого примечательного свойства макромолекул линейных полимеров – их гибкости, которая и обуславливает все характерные особенности физико-механических свойств волокнистых материалов.

Теоретически гибкость макромолекулы может вызываться деформацией валентных углов и изменением межатомных расстояний. Однако для этого нужно приложить усилие, превышающее прочность химической связи. Гибкость макромолекулы обусловлена главным образом вращением отдельных частей молекулы вокруг простых химических связей, которое требует гораздо меньших энергетических затрат, чем деформация валентных углов.

Однако и вращение вокруг простой связи не является полностью свободным: поворот вокруг простой связи требует затрат определенной энергии, т.е. вращение является заторможенным.

Простейшей молекулой, на примере которой удобно рассмотреть внутреннее вращение, является этан. По строению он очень похож на элементарную группировку полиэтилена  $-(\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--})-$ . На рис.1 показаны возможные положения атомов водорода в молекуле этана относительно С–С связи. Цис-форма соответствует

наибольшему сближению, а транс-форма – наибольшему взаимному удалению атомов водорода.

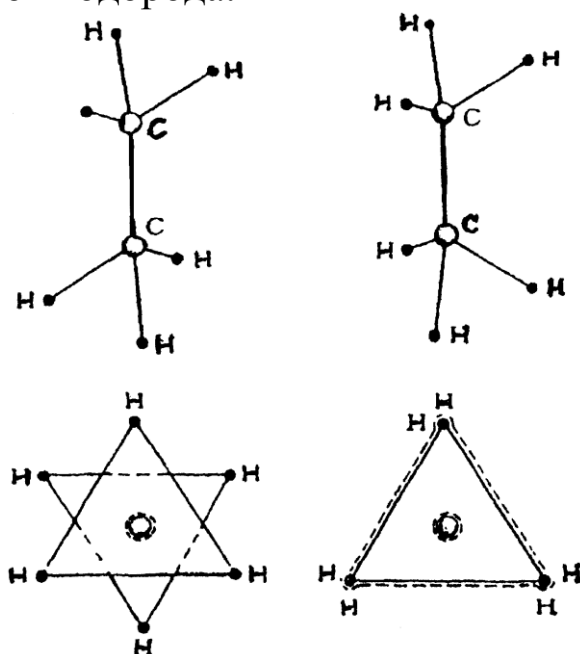


Рис. 1. Пространственное расположение атомов водорода в молекуле этана (внизу показаны проекции молекулы): а – транс-положение; б – цис-положение

Транс-форма энергетически более выгодна, так как взаимно отталкивающиеся атомы водорода здесь максимально удалены. Исследования термодинамических свойств этана показывают, что разность энергий цис- и транс-конфигураций этана составляет 11,5 кДж/моль. Средний же запас тепловой энергии 1 г/моль этана, приходящийся на внутреннее вращение вокруг простой связи при обычной температуре, составляет около 2,5 кДж/моль. При таком соотношении энергий внутреннее вращение даже в предельно симметричной, неполярной молекуле этана не является свободным, и необходимо затратить механическую или тепловую энергию, чтобы осуществить поворот атомных групп относительно друг друга. Энергия, которую необходимо затратить для перевода молекулы из положения с минимальным запасом потенциальной энергии в положение, соответствующее ее максимальному значению, называется *потенциальным*, или *активационным*, *барьером вращения*.

Все сказанное лишь в известной мере может быть применено к макромолекулам. Если даже не учитывать влияние межмолекулярного взаимодействия и высокой вязкости полимеров на энергию ак-

тивации (потенциальный барьер) вращения, то все-таки следует иметь в виду, что поворот частей макромолекулы вокруг той или иной связи сопровождается большими затратами энергии именно вследствие большой массы макромолекул. Поворот вокруг одной связи в макромолекуле вызывает перемещение в пространстве значительного числа соседних атомов, которые в той или иной мере будут влиять на величину потенциального барьера.

Различные формы одной и той же цепной молекулы, отличающиеся друг от друга не порядком расположения атомов, а только степенью свернутости, достигаемой путем обратимых внутренних вращений, получили, название *конформаций*.

Представление о внутреннем вращении макромолекул полимеров впервые было введено Куном, Марком и Гуттом, которые предположили возможность свободного вращения звеньев цепи относительно друг друга.

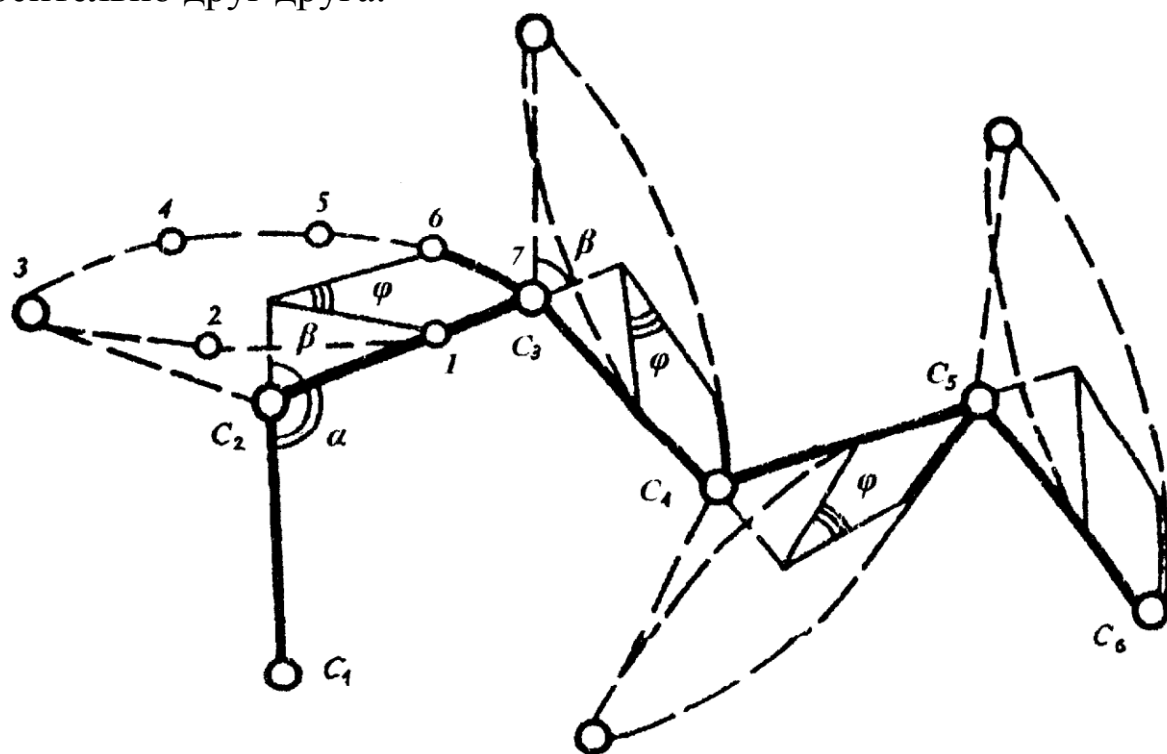


Рис. 2. Схема вращения соседних атомов углерода вокруг одинарных углеродных связей в карбоцепных полимерах:  
 $\alpha_{\text{в}}$  – валентный угол;  $\beta$  – угол, дополнительный к валентному углу;  
 $\varphi$  – угол внутреннего вращения; пунктиром и точками 1, 2, 3, 4, 5, 6 обозначена траектория вращения связей в разбавленных растворах, сплошной линией и точками 1, 6, 7 – область возвратно-поступательного движения (колебаний) в твердом состоянии

Рассмотрим одну изолированную цепь полимера, в которой атомы углерода связаны только  $\sigma$ -связями. Звенья такой цепи находятся в тепловом движении, т.е. одно звено может вращаться относительно соседнего звена. Предположим, что валентные углы в такой цепи не фиксированы и вращение вокруг  $\sigma$ -связей является свободным. Такая модельная цепь называется свободносочлененной. Очевидно, что звенья свободно сочлененной цепи могут занимать в пространстве произвольные положения независимо от положения соседних звеньев. Такая цепь может принимать любые конформации, т.е. является предельно гибкой. В реальных цепных молекулах полимеров валентные углы имеют вполне определенную величину, и вращение звеньев проходит без изменения валентного угла так, как это показано на рис. 2.

В реальной цепи звенья располагаются не произвольно, а положение каждого последующего звена оказывается зависимым от положения предыдущего. В частности, вращение вокруг связи 1-2 приведет к тому, что связь 2-3 расположится в любом направлении вдоль конуса вращения, образованного поворотом связи 2-3 с сохранением валентного угла. То же самое можно сказать и о расположении в пространстве последующих связей С-С. Вся совокупность перемещений приведет к тому, что макромолекула в результате теплового движения располагается в пространстве не как жесткий стержень, а может изгибаться, претерпевая различные конформационные превращения. В реальных системах полимеров внутреннее вращение заторможено также вследствие взаимодействия химически не связанных между собой атомов. Это может быть взаимодействие между атомами одной и той же цепи (внутримолекулярное взаимодействие) и между атомами соседних цепей (межмолекулярное взаимодействие). У изолированной от соседних макромолекул цепи полимера возможны два вида внутримолекулярного взаимодействия:

- взаимодействие дальнего порядка, т.е. взаимодействие атома и групп атомов, расстояние между которыми малы, например, между атомами соседних звеньев;
- взаимодействие ближнего порядка, т.е. взаимодействие между атомами или атомными группировками звеньев, расположенными в цепи на значительных расстояниях друг от друга. Оно проявляется в том случае, когда длинная цепь свернута. Тогда звенья,



разделенные большими отрезками цепи, могут случайно сблизиться, и между ними может возникнуть притяжение или отталкивание.

Повороты звеньев и переход их к положению, соответствующему другому минимуму энергии, могут происходить только при наличии необходимого запаса энергии. Если макромолекула не обладает необходимым запасом энергии, то поворотов звеньев не происходит, а наблюдается своеобразное тепловое движение звеньев, проявляющееся в их крутильных колебаниях относительно положения с минимальной энергией. Дуговой угол  $\varphi$ , в пределах которого звено может совершать вращательные колебания (см. рис.2), является характеристикой жесткости макромолекулы (часто этим термином удобнее пользоваться, чем характеристикой гибкости). Чем интенсивнее эти колебания, тем молекула более гибка. Таким образом, реальная цепь полимера вследствие внутримолекулярного взаимодействия принимает меньшее число конформаций, чем свободносочлененная цепь.

В процессе теплового движения цепные молекулы непрерывно изменяют свою форму в соответствии со случайными тепловыми толчками, действующими на различные участки цепи. При этом тепловое движение макромолекул осуществляется путем перемещения сегментов. *Сегментом* называют участок цепи, на котором происходит внутреннее вращение. Этот участок цепи может занимать в пространстве независимое от соседних звеньев положение. Полимеры, у которых наблюдаются достаточно интенсивные крутильные колебания, называются *гибкоцепными*, а полимеры, у которых повороты одной части цепи относительно другой затруднены, – *жесткоцепными*. У гибкоцепных макромолекул на один сегмент приходится около десятка элементарных звеньев, а у жесткоцепных – несколько десятков.

Понятие о гибкости цепи легло в основу деления полимеров на два класса: пластические массы и каучукоподобные вещества (эластомеры). *Пластмассами* называют полимеры, макромолекулы которых при обычных условиях являются жесткими. *Эластомеры* – это ВМС, имеющие при обычных условиях гибкие макромолекулы.

Гибкость как свойство полимеров определяет не только специфику его поведения при изменении внешних факторов, но и во многом обуславливает характер образования надмолекулярных

структур, а именно характер взаимного расположения макромолекул, степень упорядоченности, плотность упаковки. Тип надмолекулярной структуры, в свою очередь, во многом определяет все физические и физико-механические свойства полимеров. Вот почему очень важно иметь правильное представление о гибкости макромолекул, о характере конформации данной макромолекулы и условиях конформационных переходов.

### *Типы конформаций полимерных молекул*

Под влиянием теплового движения или под действием внешнего поля макромолекулы полимеров могут изменять свою форму без разрыва химических связей, то есть претерпевать конформационные превращения.

Теоретически макромолекула способна принимать бесконечно большое число конформаций, отличающихся переменным распределением в пространстве атомов и атомных групп, образующих макромолекулу. Вся макромолекулярная цепь в зависимости от внешних факторов может изменять размеры и форму по причине изменения типа свернутости. Общее число конформаций на всех уровнях бесконечно велико. Рассмотрим наиболее вероятные типы конформаций цепи в целом.

1. Самая простая – это полностью вытянутая макромолекула - конформация жесткой палочки. На практике встречается очень редко; имеет место в процессе кристаллизации полимеров при очень большой механической нагрузке.

2. Если изолированную макромолекулу поместить в вакуум, то под действием сил когезии (или сил приближения) макромолекула сворачивается на себя. Это приводит к другой крайней ситуации – предельной свернутости и образованию конформации клубка (глобулы). Такую конформацию имеют полимеры с очень сильным внутримолекулярным взаимодействием (политетрафторэтилен (ПТФЭ), белки).

3. В разбавленных растворах макромолекулы имеют наиболее вероятную форму статистического клубка с непрерывно меняющимися размерами.

4. Для волокнообразующих полимеров наиболее вероятна складчатая конформация, тип которой зависит от условий форми-

рования нити или пленки, для синтетических полимеров – складчатая, а для белков –  $\alpha$ -спираль, которую в случае полипептидной ( $\text{CH}_2\text{CO}$ ) цепи называют вторичной структурой белка. Ее стабильность обусловлена наличием очень сильного внутри- и межмолекулярного взаимодействия. Она может переходить в  $\beta$ -конформацию при нагревании. Временная устойчивость  $\beta$ -конформации возникает в случае наличия соседних цепей и образования большого числа межцепных связей.

Если изделие из полимеров выпустить (сформировать) с  $\beta$ -конформацией, то под влиянием внешних факторов может произойти переход в  $\alpha$ -конформацию, что равносильно усадке. Произойдет изменение линейных размеров и, следовательно, потеря потребительских свойств текстильного материала.

Таким образом, конформации могут меняться в зависимости от внешних факторов (температура, напряжение). При этом затрагиваются все конформационные уровни и в значительной мере меняются свойства полимера. Именно по изменению свойств без изменения химического состава макромолекулярной цепи судят о конформационных превращениях.

## 5.2. АГРЕГАТНЫЕ И ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Различают *агрегатные* и *фазовые* состояния веществ. Как известно, вещество может находиться в трех агрегатных состояниях: газообразном, жидком и твердом. Эти состояния отличаются друг от друга характером движения молекул или атомов и плотностью их упаковки.

Для *газообразного состояния* вещества характерно поступательное, вращательное и колебательное движение молекул. При температурах, значительно превышающих критическую, расстояния между молекулами в газе достаточно велики, т.е. плотность упаковки молекул мала.

Для *твердого состояния* характерны небольшие расстояния между молекулами (высокая плотность упаковки). Поступательное движение молекул практически отсутствует. Молекулы или группы атомов колеблются около неподвижных центров равновесия. Малой подвижностью молекул или атомов объясняется сопротивление твердого тела изменению формы – его твердость.

*Жидкое агрегатное состояние* занимает промежуточное положение между газообразным и твердым. Жидкости по характеру движения молекул приближаются к газам, а по плотности упаковки – к твердым телам. Обладая значительной подвижностью, молекулы жидкости легко перемещаются, их центры равновесия непрерывно изменяют положение. Поэтому жидкость легко меняет форму (течет) под влиянием небольших напряжений. Плотность упаковки молекул в жидком и твердом состояниях примерно одинакова и резко отличается от плотности упаковки газов. Вследствие плотной упаковки для жидкостей характерно сильное взаимодействие между молекулами.

Чтобы иметь ясное представление о *фазовом* состоянии вещества, необходимо рассмотреть понятие "фаза". С точки зрения структуры фазы различаются порядком во взаимном расположении молекул. В зависимости от этого порядка различают три фазовых состояния: кристаллическое (твердое), аморфное (жидкое) и газообразное.

*Кристаллическое фазовое состояние* характеризуется наличием трехмерного дальнего порядка в расположении атомов и молекул. *Дальним порядком* называется порядок, соблюдающийся на расстояниях, превышающих размеры молекул в сотни и тысячи раз, причем порядок может существовать в одном, двух или трех измерениях. Дальний порядок в одном измерении имеет идеальная цепь полимера, в которой закономерно повторяется одно и то же звено. Кристаллы представляют собой структуры с дальним порядком в трех измерениях.

*Аморфное фазовое состояние* (жидкое) характеризуется отсутствием кристаллической решетки. В этом состоянии плотность упаковки молекул или атомов примерно такая же, как и в кристаллическом, но наблюдается только *ближний порядок*, т.е. такой, который соблюдается на расстояниях, соизмеримых с размерами молекул. Вблизи данной молекулы ее соседи могут быть расположены в определенном порядке, а на небольшом расстоянии от нее порядок уже отсутствует.

В жидком фазовом состоянии находятся вещества при температурах выше их температуры плавления и все твердые аморфные вещества (например, обыкновенное силикатное стекло, канифоли и пр.). Принято все твердые аморфные тела называть стеклообраз-

ными или стеклами. Как стеклообразные, так и кристаллические тела находятся в твердом агрегатном состоянии и сильно не различаются по подвижности молекул.

Из всего изложенного следует, что газообразное агрегатное и фазовое состояния практически совпадают. Но для полимерных тел газообразного агрегатного и фазового состояний практически не существует, так как в силу чрезвычайно большой молекулярной массы для перевода полимерного вещества в газообразное состояние требуются очень большие затраты тепловой энергии. Как правило, термическая деструкция полимера наступает при температурах значительно более низких, чем температура кипения полимерной жидкости. Твердому же агрегатному состоянию могут соответствовать два фазовых состояния: кристаллическое и аморфное (стеклообразное). Жидкому фазовому состоянию могут отвечать два агрегатных состояния: твердое (стеклообразное) и жидкое (выше температуры плавления).

### ***5.2.1. Фазовые переходы***

Под переходом обычно понимают широкий круг разнообразных по проявлению и физической сущности эффектов, общим для которых является более или менее резкое изменение какого-либо свойства в узком диапазоне температур.

Очевидно, что одновременное скачкообразное изменение различных свойств возможно только вследствие резких структурных превращений в материале, поэтому области перехода отвечают определенным изменениям строения полимера. При этом следует выделить такие переходы, в которых происходит кардинальное изменение свойств. Температуры этих переходов будут определять области практического использования и переработки полимеров.

Обнаружить различные переходы в полимерах относительно просто – для этого необходимо провести измерение изменения какого-либо свойства полимера по температуре. Гораздо труднее идентифицировать этот переход, т.е. соотнести его со структурным изменением той или иной природы.

Под *фазовыми переходами* понимают переходы вещества из одного фазового состояния в другое, т.е. переходы, связанные с изменением взаимного расположения молекул и термодинамических

свойств вещества. Рассмотрим их на примере однокомпонентных систем.

Фазовым переходом первого рода называется переход, сопровождающийся изменением внутренней энергии, объема, энтропии и тепловым эффектом. К таким переходам относятся процессы кристаллизации, плавления, конденсации, возгонки, иными словами, переход из одного агрегатного состояния в другое.

Фазовыми переходами второго рода называются переходы, при которых изменение фазы сопровождается непрерывным изменением внутренней энергии, энтальпии, объема и энтропии, т.е. теплота не выделяется и не поглощается.

Эти переходы осуществляются в рамках одного агрегатного состояния.

Рассмотрим возможные пути перехода полимера из одного фазового состояния в другое, а также способы образования упорядоченной структуры полимера.

В полимере существует два типа структурных элементов – звенья и цепи. Поэтому при рассмотрении ближнего и дальнего порядка следует указать, по отношению к какому из этих элементов имеет место упорядоченное состояние. На рис. 3 схематически показаны три возможные степени упорядоченности длинных цепей и звеньев. Видно, что кристаллическая структура полимера создается при наличии дальнего трехмерного порядка как в расположении цепей, так и в расположении звеньев (см. рис. 3,а).

В этом случае, как уже было показано выше, строение упорядоченных участков можно характеризовать параметрами элементарной ячейки так же, как для низкомолекулярных кристаллов. Но высокая степень порядка может наблюдаться и при отсутствии кристаллической решетки, т.е. в аморфном состоянии, в том случае, когда длинные цепи распрямлены и взаимно ориентированы (см. рис. 3,б). Следовательно, у полимеров высокая степень упорядоченности может достигаться двумя путями: кристаллизацией или взаимной ориентацией цепей при отсутствии ориентации звеньев. Эти два вида упорядоченности соответствуют двум фазовым состояниям полимера: кристаллическому и аморфному. При этом в кристаллическом состоянии дальний порядок в расположении цепей и звеньев может быть не очень совершенным, а в аморф-

ном состоянии ближний порядок в расположении цепей – весьма совершенным.

Кристаллизация полимера – это фазовый переход. Ориентация же цепей, не сопровождающаяся ориентацией звеньев, т.е. переход от состояния, представленного на рис. 3,в, к состоянию, изображенному на рис. 3,б, не является фазовым переходом – полимер остается аморфным.

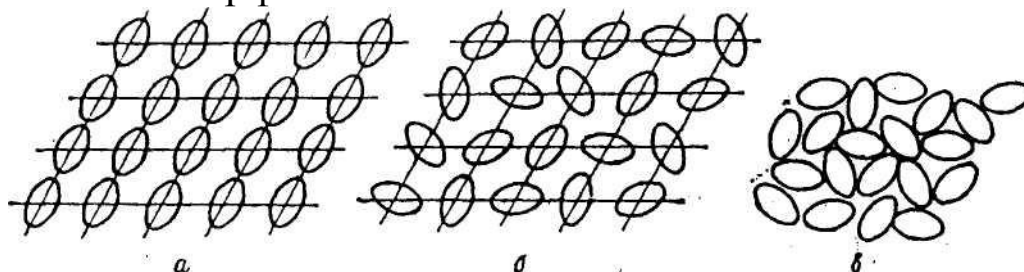


Рис. 3. Различные варианты упаковки цепных молекул (овалом обозначена проекция звена цепи полимера):

а – дальний порядок размещения и цепей, и звеньев в трех измерениях; б – упорядоченное расположение центров сечений звеньев при беспорядочной ориентации сечений (оси цепей образуют правильную решетку, звенья расположены беспорядочно); в – «жидкостное» расположение цепей (дальний порядок расположения звеньев вдоль каждой цепи и ближний порядок расположения самих цепей)

Поскольку твердые полимеры могут находиться в кристаллическом или аморфном (стеклообразном) состоянии, существует два принципиально возможных пути перехода из равновесного жидкого состояния в твердое: кристаллизация и стеклование.

*Кристаллизация* – это процесс перехода из состояния ближнего порядка в состояние дальнего порядка, т.е. процесс образования новой фазы. Кристаллизация – фазовый переход первого рода.

*Стеклование* – это процесс перехода легкоподвижной жидкости в твердое состояние без изменения фазы, т.е. с сохранением ближнего порядка; следовательно, стеклование не является фазовым переходом.

При охлаждении расплавленного некристаллизующегося полимера при определенной температуре он переходит в твердое стеклообразное состояние, которое является единственно возможным для него твердым состоянием. Это обычно происходит в некоторой области температур, охватывающей 10-20°C, в которой по-

степенно теряются свойства твердого тела. Средняя температура этой области называется температурой стеклования ( $T_g$ ).

Процесс кристаллизации полимеров часто происходит очень медленно, т.к. требуется время для перестройки макромолекул. Если кристаллизующийся полимер охлаждать очень быстро, то, затвердевая, он не успевает закристаллизоваться. При определенных температурах – значительно ниже температуры кристаллизации – такой полимер стеклуется, т.е. переходит в стеклообразное состояние.

*Стеклообразное состояние* полимера характеризуется наличием колебательного движения атомов, входящих в состав цепи, около положения равновесия. Колебательное движение звеньев и перемещение цепи как единого целого практически отсутствует, то есть для стеклообразного состояния характерна сильно ограниченная сегментальная подвижность. При нагревании выше  $T_g$  начинают проявляться крутильные колебания звеньев, цепь приобретает способность изгибаться. Такое состояние аморфного полимера называется *высокоэластическим*.

При дальнейшем нагревании линейного полимера реализуется подвижность цепи как целого, полимер может течь, т.е. он переходит в *вязкотекучее состояние*. Средняя температура перехода называется температурой текучести ( $T_f$ ).

Эти три состояния аморфных полимеров называют физическими состояниями. Низкомолекулярные аморфные вещества могут находиться только в двух физических состояниях: стеклообразном и жидком (текучем). Полимеры же пребывают в трех физических состояниях; специфическим для них является высокоэластическое состояние. Все перечисленные физические состояния возможны и у кристаллизующихся полимеров.

### **5.3. НАДМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРОВ**

Физическая структура полимерных тел, обусловленная различными видами упорядоченности во взаимном расположении макромолекул, называется *надмолекулярной структурой*.

Простейшими надмолекулярными структурами являются *пачка* и *глобула*. Пачка состоит из нескольких десятков макромолекул, расположенных параллельно друг другу, а глобула – из некоторого чис-



ла макромолекул, свернутых в клубок. Наличие пачек характерно и для жесткоцепных аморфных, и для кристаллических состояний полимеров. В результате дальнейших агрегаций пачек возникают *фибриллярные* образования и *полосатые* структуры.

В случае поворота пачек на  $180^0$  из них получаются *ленты*, которые, в свою очередь, выстраиваются в плоскости, образуя *пластины*, или *лепестки*. Из пластин формируются самые сложные надмолекулярные структуры – *сферолиты* и *монокристаллы*.

Размеры структурных элементов существенно влияют на механические свойства полимеров. С их увеличением возрастает хрупкость образца и уменьшается его удлинение.

Чрезвычайно велико практическое значение исследований по изучению надмолекулярной структуры волокнообразующих полимеров. Достаточно сказать, что неоднородность структуры полимера может привести к выпуску в текстильном отделочном производстве продукции низкого качества, а в ряде случаев – послужить причиной брака. Яркий пример – всем хорошо известная «полосатость» гладкокрашенных чулочных, носочных изделий из синтетических полиамидных нитей. Вот почему переработка волокон с ярко выраженной структурной неоднородностью всегда сопряжена со значительными трудностями. Требуются дополнительные затраты на использование специальных вспомогательных веществ, дополнительное оборудование, изменение стандартных режимов обработки, ужесточение режима контроля качества.

Рассмотрим, к примеру, каким образом влияет надмолекулярная структура волокнистых материалов природного и химического происхождения на результаты их крашения. Из практики хорошо известно, что при переработке в красильном производстве даже одной партии волокна может иметь место различная интенсивность окраски волокнистого материала. При крашении же разных партий это явление, скорее, правило, чем желаемое исключение.

Наблюдаемые различия в скорости крашения и равновесной адсорбции красящего вещества при окрашивании волокон одинаковой химической природы отражают факт неодинаковой структуры волокон. Эти различия являются следствием, главным образом, модификации тонкой волокнистой структуры при механических и термических обработках (вытягивании или термостабилизации).

Оба процесса меняют кристалличность волокна и (или) ориентацию полимерных цепей. Увеличение степени кристалличности волокна уменьшает адсорбцию красителя.

Аналогичные результаты получены и для природных волокнообразующих полимеров. Так, сорбция красителей целлюлозными волокнами различной физической природы существенно отличается. Увеличение ориентации в результате вытягивания волокон значительно снижает скорость сорбции красителей.

Необходимо отметить, что у гидрофильных волокон увеличение ориентации связано с уменьшением набухания волокна, что, в свою очередь, снижает доступность полимерного материала для молекул красителя. В случае полиэфирных волокон вытягивание также приводит к повышению степени ориентации и заметному снижению адсорбции дисперсных красителей.

#### **5.4. ДЕФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ И ИХ ФИЗИЧЕСКИЕ ПЕРЕХОДЫ**

Цепное строение макромолекул и наличие теплового движения в различных агрегатных и фазовых состояниях обуславливает одну из наиболее фундаментальных особенностей механики полимеров – явление *высокоэластичности*. В большинстве случаев переработка полимерных материалов в изделия сводится к тому, что путем изменения температуры и механического усилия материалу сообщают способность легко деформироваться и принимать нужную форму. Благодаря значительной гибкости макромолекул их относительное перемещение происходит не сразу, а постепенно, частями в результате теплового движения отдельных звеньев, т. е. имеет место состояние текучести без перевода в жидкую фазу. При приложении к полимеру внешней нагрузки деформация развивается не сразу и зависит от времени действия силы. В начале нагружения перемещаются сегменты, не входящие в узлы сетки (ассоциаты), а затем распадается сетка и начинается смещение одной молекулы относительно другой. Если снять деформационную нагрузку в начальный момент времени, то система возвращается в исходное состояние.

Величина деформации, время деформационного перехода и его обратимость зависят от того, в каком физическом состоянии нахо-

дится полимер, а также от структурных особенностей полимерного тела, температуры, величины и времени действия механической нагрузки и т. д. Поэтому необходимо рассмотреть характеристику механических свойств полимера в трех важнейших физических состояниях.

**Стеклообразное состояние полимеров.** В стеклообразном состоянии ( $T < T_c$ ) подвижность сегментов очень ограничена, и полимер ведет себя как идеально упругое твердое тело. В этом состоянии его деформационные свойства почти не отличаются от свойств низкомолекулярных тел. Если нагрузки невелики, то стеклообразный полимер деформируется на сотые доли процента, но с увеличением температуры и нагрузки полимер очень быстро достигает переходной области. Значение всех этих переходов, условий и температур важно не только для переработки, но и для правильного учета механической и термической деструкции полимеров.

Величину деформации полимера, находящегося в различных физических состояниях, чаще всего находят термомеханическим методом при растяжении, сжатии или сдвиге, определяя изменение линейных размеров образца при нагревании.

Термомеханические кривые могут иметь различный вид в зависимости от степени кристалличности и величины нагрузки (рис. 4). До температур стеклования ( $T_c$ ) и плавления ( $T_{пл}$ ) аморфные и кристаллические полимеры деформируются как обычные упругие тела с возникновением упругой деформации. Высокоэластическое состояние полимеров характеризуется способностью к развитию больших обратимых деформаций. Выше температуры текучести ( $T_T$ ) и температуры плавления ( $T_{пл}$ ) аморфные и кристаллические полимеры находятся в состоянии вязкого течения и у них появляется способность к необратимым деформациям. Точки перегибов на термомеханических кривых соответствуют  $T_c$ ,  $T_T$  (для аморфных) и  $T_{пл}$  (для кристаллических) полимеров.

**Высокоэластическое состояние полимеров.** Способность тел восстанавливать свою первоначальную форму после прекращения действия внешних сил называется упругостью (эластичностью). Если при этом форма восстанавливается полностью, тело называют упругим (эластичным).

Все тела, обладающие упругими свойствами, можно условно разделить на две группы.

К первой группе относятся вещества, проявляющие сильное сопротивление изменению формы и обратимо деформирующиеся на незначительные величины (сотые доли процента). Эти тела имеют как аморфное, так и кристаллическое строение.

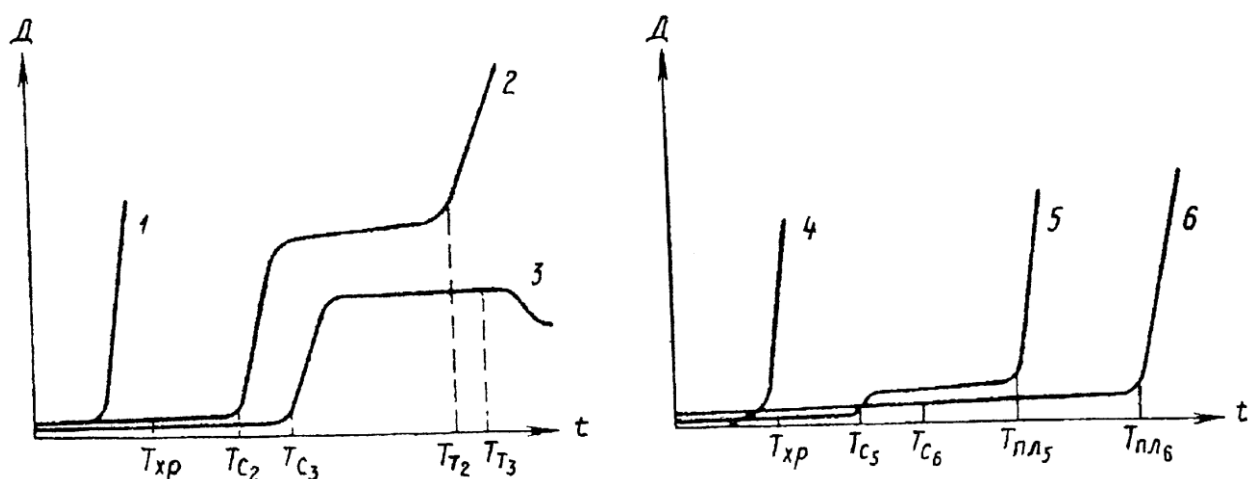


Рис. 4. Термомеханические кривые аморфных (а) и кристаллических (б) полимеров:

1 и 4 – кривые деформации при разрушающей нагрузке; 2, 3, 5 и 6 – кривые деформации при небольшой нагрузке и длительном нагружении (2–кривая деформации аморфного полимера линейной структуры; 3 – кривая деформации аморфного полимера сшитой структуры; 5 – кривая деформации кристаллического полимера с ограниченной степенью кристалличности; 6 – кривая деформации кристаллического полимера)

Ко второй группе относятся тела, легко изменяющие свою форму и способные деформироваться на многие сотни процентов (газы, каучуки, резины).

Волокна занимают промежуточное положение между идеально упругими и идеально эластичными телами.

Состояние, находясь в котором полимер способен к очень большим обратимым деформациям, происходящим под влиянием очень малых нагрузок, получило название *высокоэластического*.

Так, каучуки могут обратимо растягиваться на 700%, т. е. в 8 раз по отношению к первоначальной длине. Это примерно в 1000 раз превышает упругую деформацию твердых тел. Полимеры

существенно отличаются от обычных твердых тел, и их высокоэластическое состояние нужно рассматривать как особое состояние, присущее только полимерам при определенных условиях. В чем причина этого явления? В основе лежит специфика строения макромолекул ВМС, а именно ее гибкость и возможность менять конформацию или тип свернутости, т.е. под действием нагрузки переходить из свернутого в более вытянутое состояние. После снятия нагрузки тепловое движение возвращает макромолекулы в прежнюю равновесную свернутую форму (т.е. деформация обратима).

Кроме обратимой (упругой) деформации существует необратимая деформация течения.

**Вязкотекучее состояние.** *Течение* – это необратимое перемещение молекул вещества друг относительно друга под длительным влиянием приложенного извне усилия. При этом в веществе возникает сила внутреннего трения, противодействующая перемещению молекул. Чем больше эта сила, тем меньше вероятность течения. Течение наблюдается у газов, жидкостей. Оно возможно и в кристаллических телах. Но природа сил внутреннего трения в различных фазовых и агрегатных состояниях вещества различна. Обычно при длительном воздействии механического усилия нет четкой границы между моментом окончания эластической деформации и началом деформации вязкого течения. Это состояние наступает, когда в перемещение вовлекаются наиболее прочно связанные сегменты и узлы сетки. Чем выше сила межмолекулярного сцепления, тем более длительно полимер работает как эластомер.

### **5.5. МЕХАНИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ**

Широкое использование полимерных материалов в значительной степени обусловлено их ценными механическими свойствами, и главным образом высокой прочностью в сочетании со способностью к большим обратимым деформациям.

Разрушение – это разрыв связей между элементами тела (атомами, молекулами, ионами), приводящий к разделению образца на части (разрыв или скол). Сопротивление материала разрушению принято называть механической прочностью. Казалось бы, механическая прочность должна определяться энергией связи между элементами тела. Однако прочность реальных кристаллических тел

иногда в сотни раз меньше ее теоретических значений. Это объясняется дефектным строением реальных кристаллов, наличием в каждом материале большого числа дефектных мест и трещин. Разрыв происходит в самом дефектном (опасном) месте.

Для поликристаллических тел установлено два вида разрушения – хрупкое и пластическое.

*Хрупким разрушением* называется разрушение, которому предшествуют только обратимые (упругие) деформации.

*Пластическим разрушением* называется разрушение, которому предшествуют деформации, обусловленные перегруппировкой отдельных элементов структуры тела. В кристаллических телах и низкомолекулярных стеклах эти деформации необратимы и носят название пластического течения. При исследовании свойств волокнистых материалов их обычно испытывают на разрывных машинах, или динамометрах. При этом регистрируется постепенное изменение длины образца и возрастающая во времени нагрузка. Последнюю относят к площади поперечного сечения образца и получают значение напряжения. При определенном значении напряжения образец разрывается. Таким образом, разрыву образца предшествуют очень большие обратимые деформации, связанные с молекулярной перегруппировкой.

Напряжение, вызывающее разрыв, называется *разрушающим*, или *разрывным напряжением*, при сопротивлении разрыву и выражается в Па ( $\text{Н/м}^2$ ). Определяют его, как правило, по деформационным кривым как предельное напряжение, при котором образец разрывается. Оно получило название **предел прочности**. Но надо иметь в виду, что все материалы при длительном воздействии нагрузок разрушаются при напряжениях, значительно меньших, чем напряжения, возникающие при быстром приложении нагрузки. Это означает, что сопротивление разрыву зависит от продолжительности действия нагрузки. В связи с этим было введено понятие долговечности. *Долговечность* – это время от момента приложения нагрузки до момента разрыва материала. Это фундаментальная характеристика прочностных свойств материалов. Она необходима для инженерных расчетов прочности конструкций, деталей, волокнистых материалов.

Механические свойства полимера, как и любого вещества, зависят от его химического строения, определяющего гибкость и плот-

ность упаковки макромолекулярных цепей. Однако проблема получения полимерных материалов с заданными свойствами не решается только получением новых ВМС, поскольку механические свойства материала в значительной степени зависят от структуры, которая формируется в процессе переработки полимера. Изменяя структуру материала, можно многократно повысить его прочность.

Механические свойства полимера зависят от ряда так называемых структурных модификаций – ориентации макромолекул и надмолекулярных образований, размера последних, степени наполнения, пластификации и др. Кроме того, механические свойства зависят от частоты сетки в полимере.

### ***5.5.1. Ориентация полимеров***

Ориентация особенно широко используется в процессе формирования химических волокон. При этом происходит ориентация цепей и надмолекулярных структур и в материале обнаруживается анизотропия (неоднородность) механических свойств: в направлении ориентации разрывное напряжение больше, а относительное удлинение меньше, чем в перпендикулярном направлении. Это явление характерно для любых полимеров и объясняется тем, что предварительно распрямленные цепи обладают меньшей гибкостью, и, следовательно, меньшей способностью распрямляться.

Предварительная ориентация стеклообразных полимеров приводит к расширению температурного интервала вынужденной эластичности. Температурный интервал вынужденной пластичности неориентированного полиметилметакрилата составляет 90°C, а предварительно растянутого на 100 % образца – 160 °C.

Ориентация оказывает значительное влияние на механические свойства кристаллических полимеров. Ориентированные образцы обладают высоким разрывным напряжением и очень малым относительным удлинением по сравнению с неориентированными. С понижением температуры деформация уменьшается, а разрывная прочность увеличивается. Особенно сильно повышается прочность полимера, если в процессе ориентации аморфный полимер способен кристаллизоваться.

В сравнении с другими полимерами волокна обладают высокой механической прочностью (табл.5).

Таблица 5

## Прочностные характеристики текстильных материалов

В о л о к н о	Сопротивление разрыву, мПа
Льняное	810-1080
Хлопковое	41-540
Шерстяное	15-180
Натуральный шелк (сырец)	350-420
Вискозное неориентированное	510-560
ориентированное	700-820
ПЭФ - штапельное	480-650
ориентированное	870-1000
ПВС - неориентированное	450-570
ориентированное	1150
Волокна из ароматических полимеров	2000 - 3000
Капроновое неориентированное	510-560
ориентированное	700 - 820

Высокая прочность льняного волокна в сравнении с другими волокнами природного происхождения объясняется именно высокой степенью ориентации макромолекул.

Очень прочны ориентированные полиамидные и полиэфирные волокна. Еще прочнее волокна из полипропилена и поливинилового спирта, так как эти полимеры при ориентации могут плотно упаковываться. Очень плотная упаковка и большое межцепное взаимодействие наблюдаются у ароматических полимеров, не имеющих заместителей. Такие полимеры служат для получения волокон, прочность которых сравнима с прочностью некоторых марок стали.

В технике широко применяются *пространственно-сшитые*, или *сетчатые*, полимеры. Частота сетки существенно влияет на их механические свойства. В пределе при наличии очень частой пространственной сетки высокоэластическая деформация невозможна, и материал находится при комнатной температуре в стеклообразном состоянии.

Существенное значение частота «сшивки» макромолекул волокнообразующих полимеров имеет при придании текстильным материалам свойств несминаемости и малой усадочности.

Для увеличения эластической деформации целлюлозных волокон в систему водородных связей между соседними макромолекулами



кулами целлюлозы необходимо ввести небольшое число более прочных ковалентных связей, которые способствуют стабилизации системы и предотвращают подвижное изменение формы под действием внешней нагрузки.

Как видно из данных табл. 6, образование ковалентных поперечных связей в структуре целлюлозного волокна весьма положительно сказывается на упругоэластических свойствах хлопчатобумажной ткани, отделанной диметилолэтиленмочевинной и другими предконденсатами терморезактивных смол.

Таблица 6

Характеристики упругоэластической деформации х/б ткани

Время замера	Угол раскрытия складки (град) после 1 часа нагрузки на образец		Степень расправления образца в % к исходному состоянию	
	неотделанной ткани	отделанной ткани	неотделанная ткань	отделанная ткань
Сразу после снятия нагрузки (упругая деформация)	38	111	21,1	61,7
Через 1 час после снятия нагрузки (эластическая деформация)	23	17	12,8	9,4

При этом характер изменения упругоэластических характеристик практически не зависит от типа целлюлозного материала. Во всех случаях увеличение числа поперечных связей в структуре целлюлозы приводит к увеличению показателей несминаемости тканей.

Этого нельзя сказать о механической прочности волокнистого материала. При отделке тканей из гидратцеллюлозных волокон по мере увеличения содержания в них терморезактивной смолы (до 10-12%), а следовательно, и количества поперечных связей между смежными макромолекулами происходит возрастание химической прочности материала. Дальнейшее увеличение содержания смолы приводит к потере механической прочности волокна.

При обработке же тканей из природных целлюлозных волокон (хлопок, лен) предконденсатами терморреактивных смол с момента образования первичных поперечных сшивок сразу же начинается снижение прочности, которое может достигать 40-50 %. Одной из вероятных причин понижения прочности на разрыв волокон из природной целлюлозы является разрыв большого числа ранее существовавших водородных связей, суммарная энергия которых не компенсируется энергией вновь образованной ковалентной связи.

Кроме разрывной нагрузки, в результате модификации целлюлозы вследствие фиксации структуры волокон значительно снижается их разрывное удлинение (растяжимость), что приводит к резкому снижению устойчивости материала к раздиранию. Последнее обстоятельство обусловлено значительным уменьшением активной зоны разрыва, а следовательно, уменьшением числа структурных элементов, участвующих при раздирании материала.

Значительное снижение устойчивости тканей к истиранию (до 40-60%) в результате жесткой поперечной сшивки макромолекул целлюлозы исследователи связывают с разными причинами. При этом большинство авторов сходятся на том, что преобладает абразивное истирание волокна частицами разрушенной механическим нагружением смолы, а не усталостный механизм разрушения структуры полимерного материала.

Для уменьшения отмеченных недостатков модифицированной целлюлозы и, следовательно, повышения эффективности малосминаемой и малоусадочной отделки активно ведутся работы в следующих направлениях:

- поиск новых типов отделочных материалов, обеспечивающих получение высокого эффекта формоустойчивости без существенного ухудшения свойств готовых изделий;
- совершенствование технологии малосминаемой и малоусадочной отделки;
- оптимизация условий эксплуатации материалов, подвергавшихся поверхностной модификации с использованием предконденсатов терморреактивных смол.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Блиничева, И.Б. Физика и химия волокнообразующих полимеров [Текст]: учеб. пособие /И.Б. Блиничева, Л.Н. Мизеровский, Л.В. Шарнина; под ред. Б.Н. Мельникова.– Иваново: ИГХТУ, 2005.
2. Физика и химия полимеров [Текст]: метод. указ. / сост. Л.А. Гарцева, О.Г. Циркина, В.В. Васильев.– Иваново: ИГТА, 2003.
3. Семчиков, Ю.Д. Высокомолекулярные соединения [Текст] /Ю.Д. Семчиков.– М.: Академия, 2005.
4. Волокнообразующие полимеры и их подготовка под колорирование [Текст]: метод. указ. / сост. Л.А. Гарцева, Н.А. Капустин, Е.А. Трупиков.– Иваново: ИвТИ, 1990.
5. Гарцева, Л.А. Органическая химия в текстильном производстве [Текст]: учебное пособие /Л.А. Гарцева.– Иваново: ИГТА, 1998.
6. Бартенев, Г.М. Физика и механика полимеров [Текст]/ Г.М. Бартенев, Ю.В. Зеленев.–М.: Высшая школа, 1983.
7. Кардашов, Д.А. Полимерные клеи: создание и применение [Текст]/ Д.А.Кардашов, А.П. Петрова.–М.: Химия, 1983.
8. Кулезнев, В.Н. Химия и физика полимеров [Текст]: учебник для химико-технологических специальностей вузов /В.Н. Кулезнев, В.А. Шершнев.–М.: Высшая школа, 1988.
9. Михайлов, Н.В. Основы физики и химии полимеров [Текст] /Н.В. Михайлов, В.А. Шершнев, Т.А. Шарай, В.Н. Кулезнев, И.М. Заграевская.–М.: Высшая школа, 1977.
10. Роговин, З.А. Химические волокна [Текст] /З.А. Роговин.– М.: Химия, 1974. – Т.1, 2.
- 11.Тризно, М.С. Клеи и склеивание [Текст] /М.С. Тризно, Е.В. Москалев.– Л.: Химия, 1980.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	3
1. Основные понятия химии ВМС и классификация полимеров.....	4
1.1. Терминология, номенклатура и особенности ВМС.....	4
1.2. Классификация полимеров.....	8
1.3. Структура цепей и строение макромолекул полимера.....	10
1.4. Типы полимеров.....	12
2. Синтез полимеров.....	13
2.1. Мономеры и требования к ним.....	13
2.2. Реакции полимеризации.....	13
2.3. Реакции поликонденсации.....	22
2.4. Особенности процессов полимеризации и поликонденсации.....	28
2.5. Основные способы получения синтетических полимеров.....	29
3. Растворы полимеров.....	34
3.1. Особенности растворения полимеров.....	35
3.2. Основные стадии растворения полимеров.....	37
3.3. Факторы, влияющие на растворимость полимеров.....	38
3.4. Понятие о шликте.....	39
3.5. Вязкость растворов полимеров. Вискозиметрическое определение молекулярной массы полимеров.....	40
4. Химические превращения полимеров.....	42
4.1. Принцип классификации реакций полимеров.....	42
4.2. Полимераналогичные превращения.....	44
4.3. Макромолекулярные реакции.....	46
5. Физико – механические свойства полимеров.....	60
5.1. Гибкость линейных макромолекул. Понятие и типы конформаций полимерных макромолекул.....	61
5.2. Агрегатные и фазовые состояния полимеров.....	67
5.3. Надмолекулярные структуры полимеров.....	72
5.4. Деформационные свойства полимеров и их физические переходы.....	74
5.5. Механическая прочность полимеров.....	77
Библиографический список.....	83